

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-63415

(P2000-63415A)

(43)公開日 平成12年2月29日(2000.2.29)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 F 4/642

C 0 8 F 4/642

4 J 0 2 8

10/00

10/00

4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 65 頁)

(21)出願番号

特願平10-227992

(22)出願日

平成10年8月12日(1998.8.12)

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 斎藤 純 治

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(72)発明者 山本 邦 雄

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(74)代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎

最終頁に続く

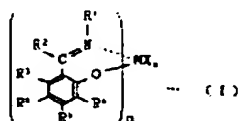
(54)【発明の名称】 オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法

(57)【要約】

【課題】優れた重合活性を示し、分子量分布の広い重合体を得られるオレフィン重合用触媒および該触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供すること。

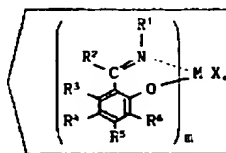
【解決手段】オレフィン重合用触媒は、(A)シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物、(B)下記式(1)の遷移金属化合物、および(C)有機金属化合物、有機アルミニウムオキシ化合物またはイオン化イオン性化合物からなる。式(1)において、Mは周期表第3～11族の遷移金属；mは1～6；R¹は炭化水素基など；R²～R⁵はH、ハロゲン、炭化水素基など；R⁶はハロゲン、炭化水素基など；nはMの価数を満たす数；Xはハロゲン、炭化水素基などである。

【化1】



(A) 遷移金属成分

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物



M : 周期表第3～11族の遷移金属原子
R¹～R⁶ : 水素、炭化水素基等
m : 1～6、n : Mの価数を満たす数
X : ハロゲン、炭化水素基等

(B) 有機金属成分

有機金属化合物

オレフィン

有機アルミニウムオキシ化合物

遷移金属化合物と反応して
イオン対を形成する化合物

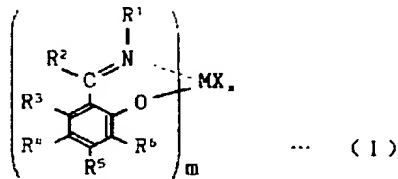
(C) 第3成分

(組 体)

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物と、(B) 下記一般式(1)で表される遷移金属化合物と、(C) (C-1) 有機金属化合物、(C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(C-3) 遷移金属化合物(A)または遷移金属化合物(B)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒；

【化1】



(式中、Mは周期表第3～11族の遷移金属原子を示し、

mは、1～6の整数を示し、

R¹～R⁶は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、

また、mが2以上の場合にはR¹～R⁶で示される基のうち2個の基が連結されていてもよく、

nは、Mの価数を満たす数であり、

Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

【請求項2】請求項1に記載の遷移金属化合物(A)と、遷移金属化合物(B)と、(C-1)有機金属化合物、(C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物および(C-3) イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(C)に加えて、担体(D)を含むことを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項3】請求項1または2に記載のオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンを重合または共重合することを特徴とするオレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法に関し、さらに詳しくは高い重合活性を有し、分子量分布が広いオレフィン(共)重合体を得られるような新規なオ

レフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法に関する。

【0002】

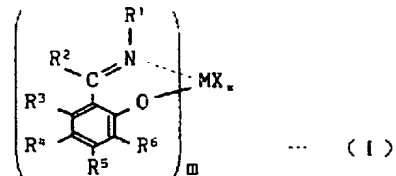
【発明の技術的背景】従来からエチレン重合体、エチレン・α-オレフィン共重合体などのオレフィン重合体を製造するための触媒として、チタン化合物と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、およびバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒が知られている。

【0003】また、高い重合活性でオレフィン重合体を製造することのできる触媒としてジルコノセンなどのメタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物(アルミノキサン)とからなるチーグラ型触媒が知られている。

【0004】さらに最近新しいオレフィン重合触媒として、本願出願人は特願平10-132706号として、一般式(1)で表されるサリチルアルドイミン配位子を有する遷移金属化合物を提案した。この錯体は、高いオレフィン重合活性を示す。

【0005】

【化2】



【0006】ところでエチレン重合体などのポリオレフィン、機械的強度、耐薬品性などに優れているため、種々の成形用材料として用いられている。しかしながら上記のようなサリチルアルドイミン配位子を有する遷移金属化合物からなる触媒は、高い重合活性を有しているが、これを用いて得られるオレフィン重合体は、分子量分布が狭く成形性が必ずしも良好ではない。このため、高い重合活性を損なうことなく、分子量分布が広く成形性に優れたオレフィン重合体を得られるような、サリチルアルドイミン配位子を有する遷移金属化合物を含む触媒の改良が望まれている。

【0007】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、高い重合活性を有し、分子量分布が広く成形性に優れたオレフィン(共)重合体を得られるようなオレフィン重合用触媒を提供することを目的としている。

【0008】また本発明は、このような良好な性質の触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

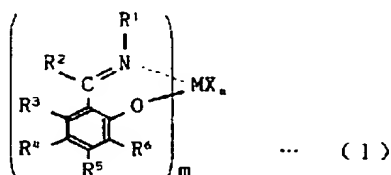
【0009】

【発明の概要】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、(A)シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物と、(B)下記一般式

(1) で表される遷移金属化合物と、(C) (C-1) 有機金属化合物、(C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(C-3) 遷移金属化合物(A)または遷移金属化合物(B)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴としている。

【0010】

【化3】



【0011】(式中、Mは周期表第3～11族の遷移金属原子を示し、mは、1～6の整数を示し、R¹～R⁶は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、また、mが2以上の場合にはR¹～R⁶で示される基のうち2個の基が連結されていてもよく、nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

【0012】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、前記遷移金属化合物(A)と、遷移金属化合物(B)と、(C-1) 有機金属化合物、(C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物および(C-3) 遷移金属化合物(A)または遷移金属化合物(B)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(C)に加えて、担体(D)を含んでいてもよい。

【0013】本発明に係るオレフィンの重合方法は、前記のような触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させることを特徴としている。

【0014】

【発明の具体的な説明】以下、本発明におけるオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法について具体的に説明する。

【0015】なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

【0016】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、

(A) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物と、(B) 下記一般式

(1) で表される遷移金属化合物と、(C) (C-1) 有機金属化合物、(C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(C-3) 遷移金属化合物(A)または遷移金属化合物(B)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とから形成されている。

【0017】まず、本発明のオレフィン重合用触媒を形成する各触媒成分について説明する。

(A) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物

本発明で用いられるシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物(A)は、下記一般式(II-1)で表される遷移金属化合物である。

【0018】M¹ L_x … (II-1)

式中、M¹ は周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、具体的には、ジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

【0019】xは遷移金属原子M¹の原子価であり、遷移金属原子M¹に配位する配位子Lの個数を示す。Lは遷移金属原子に配位する配位子を示し、少なくとも1個のLはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のLは、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子である。

【0020】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、たとえばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基またはインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などを例示することができる。これらの基は、炭素原子数が1～20の(ハロゲン化)炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子などで置換されていてもよい。

【0021】上記一般式(II-1)で表される化合物がシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個以上含む場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子同士は、(置換)アルキレン基、(置換)シリレン基などの2価の結合基を介して結合されていてもよい。このような2個のシクロペンタジエニル骨格を

有する配位子が2価の結合基を介して結合されている遷移金属化合物としては後述するような一般式(II-3)で表される遷移金属化合物が挙げられる。

【0022】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子としては、具体的に下記のようなものが挙げられる。炭素原子数が1~20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

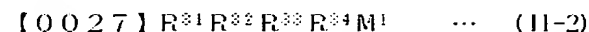
【0023】炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1~20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基としてはヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリーールアルコキシ基などが挙げられる。

【0024】イオウ含有基としては前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

【0025】ケイ素含有基としてはメチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリアロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられ

る。

【0026】ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。このような遷移金属化合物は、たとえば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式(II-2)で示される。



式中、 M^1 は、前記と同様の周期表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、好ましくはジルコニウム原子である。

【0028】 R^{31} は、シクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）を示し、 R^{32} 、 R^{33} および R^{34} は、互いに同一でも異なってもよく、シクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）、炭素原子数が1~20の（ハロゲン化）炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ハロゲン原子または水素原子を示す。

【0029】本発明では上記一般式(II-2)で示される遷移金属化合物において、 R^{32} 、 R^{33} および R^{34} のうち少なくとも1個がシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）である化合物、たとえば R^{31} および R^{32} がシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）である化合物が好ましく用いられる。また、 R^{31} および R^{32} がシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）である場合、 R^{33} および R^{34} はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、スルフォネート基、ハロゲン原子または水素原子であることが好ましい。

【0030】以下に、前記一般式(II-1)で表され、 M^1 がジルコニウムである遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（インデニル）ジルコニウムジブロミド、ビス（インデニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルフォネート）、ビス（4,5,6,7-テトラヒドroidインデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジブロミド、ビス（シクロペンタジエニル）メチルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）エチルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）シクロヘキシルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）フェニルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ベンジルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス（シクロペンタジエニル）メチルジルコニウムモノハイドライド、ビス（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム、ビス（シクロペンタジエニル）

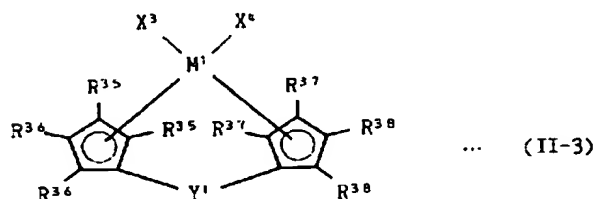
ル)ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムメトキシクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(メタンスルフォネート)、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルフォネート)、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルフォネート)、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルフォネート)、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルエチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(メタンスルフォネート)、ビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ヘキシルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドなど。

【0031】なお上記例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は、1,2-および1,3-置換体を含み、三置換体は、1,2,3-および1,2,4-置換体を含む。またプロピル、ブチルなどのアルキル基は、n-, i-, sec-, tert-などの異性体を含む。

【0032】また上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウムを、チタンまたはハフニウムに置換えた化合物を挙げることできる。2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子が2価の結合基を介して結合されている遷移金属化合物としては、たとえば下記式(II-3)で表される化合物が挙げられる。

【0033】

【化4】



【0034】式中、M¹は、周期表第4族の遷移金属原

子を示し、具体的には、ジルコニウム、チタニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R³⁵、R³⁶、R³⁷およびR³⁸は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、窒素含有基、リン含有基、ハロゲン原子または水素原子を示す。R³⁵、R³⁶、R³⁷およびR³⁸で示される基のうち、互いに隣接する基の一部が結合してそれらの基が結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。なお、R³⁵、R³⁶、R³⁷およびR³⁸が各々2ヶ所に表示されているが、それぞれたとえばR³⁵とR³⁶などは、同一の基でもよくまた相異なる基でもよい。Rで示される基のうち同一のサフィックスのものは、それらを継いで、環を形成する場合の好ましい組み合わせを示している。

【0035】炭素原子数が1~20の炭化水素基としては、前記しと同様のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられる。

【0036】これらの炭化水素基が結合して形成する環としてはベンゼン環、ナフタレン環、アセナフテン環、インデン環などの縮環基、および前記縮環基上の水素原子がメチル、エチル、プロピル、ブチルなどのアルキル基で置換された基が挙げられる。

【0037】炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1~20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基としてはヒドロキシ基および前記しと同様のアルコキシ基、アリーロキシ基、アリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0038】イオウ含有基としては前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基などが挙げられる。ケイ素含有基としては、前記しと同様のモノ炭化水素置換シリル、ジ炭化水素置換シリル、トリ炭化水素置換シリル、炭化水素置換シリルのシリルエーテル、ケイ素置換アルキル基、ケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0039】窒素含有基としてはアミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられる。

【0040】リン含有基としてはジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどのフォスフィノ基などが挙げられる。ハロゲン原子としては、前記しと同様のものが挙げられる。

【0041】これらのうち炭素原子数が1~20の炭化水素基または水素原子であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピル、ブチルの炭素原子数が1~4の

炭化水素基、炭化水素基が結合して形成されたベンゼン環、炭化水素基が結合して形成されたベンゼン環上の水素原子がメチル、エチル、*n*-プロピル、*iso*-プロピル、*n*-ブチル、*iso*-ブチル、*tert*-ブチルなどのアルキル基で置換された基であることが好ましい。

【0042】 X^3 および X^4 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、水素原子またはハロゲン原子を示す。

【0043】炭素原子数1～20の炭化水素基としては、前記しと同様のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられる。

【0044】炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1～20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基としてはヒドロキシ基および前記しと同様のアルコキシ基、アリーロキシ基、アリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0045】イオウ含有基としては、前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、および前記しと同様のスルフォネート基、スルフィネート基などが挙げられる。ケイ素含有基としては、前記し同様のケイ素置換アルキル基、ケイ素置換アリール基が挙げられる。

【0046】ハロゲン原子としては、前記し同様の基および原子を挙げることができる。これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。

【0047】 Y^1 は、炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数が1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-NR^{39}$ 、 $-P(R^{39})-$ 、 $-P(O)(R^{39})-$ 、 $-BR^{39}$ 、または $-AlR^{39}-$ 〔ただし、 R^{39} は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子である〕を示す。

【0048】炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基として具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレンなどのアルキレン基；ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレンなどのアリールアルキレン基などが挙げられる。

【0049】炭素原子数が1～20の2価のハロゲン化炭化水素基として具体的には、クロロメチレンなどの上記炭素原子数が1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化した基などが挙げられる。

【0050】2価のケイ素含有基としては、シリレン、メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(*n*-プロピル)シリレン、ジ(*i*-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(*p*-トリル)シリレン、ジ(*p*-クロロフェニル)シリレンなどのアルキルシリレン基；アルキルアリールシリレン基；アリールシリレン基；テトラメチル-1,2-ジシリレン、テトラフェニル-1,2-ジシリレンなどのアルキルジシリレン基；アルキルアリールジシリレン基；アリールジシリレン基などが挙げられる。

【0051】2価のゲルマニウム含有基としては、上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基などが挙げられる。2価のスズ含有基としては、上記2価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基などが挙げられる。

【0052】また、 R^{39} は、前記しと同様の炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基またはハロゲン原子である。これらのうち、ジメチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルフェニルシリレンなどの置換シリレン基が特に好ましい。

【0053】以下に、前記一般式(II-3)で表される遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。エチレン-ビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルフォネート)、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(メタンスルフォネート)、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(*p*-トルエンスルフォネート)、エチレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(*p*-クロルベンゼンスルフォネート)、エチレン-ビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-ビス(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-ビス(シクロペンタジエニル)(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルフォネート)、ジメチルシリレン-ビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-ビス(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン-

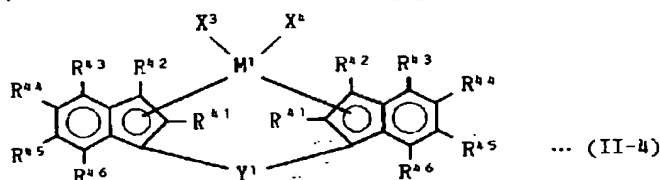
ン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,7-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-(4-メチルシクロペンタジエニル)(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-(4-メチルシクロ

ペンタジエニル)(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-(4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン-(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドなど。

【0054】また上記のような化合物中のジルコニウムを、チタニウムまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることができる。本発明では、前記式(II-3)で表される遷移金属化合物としてより具体的には下記一般式(II-4)または(II-5)で表される遷移金属化合物が挙げられる。

【0055】

【化5】



【0056】式中、M¹は周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R⁴¹は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~6の炭化水素基を示し、具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシルなどのアルキル基；ビニル、プロペニルなどのアルケニル基などが挙げられる。

【0057】これらのうちインデニル基に結合した炭素原子が1級のアルキル基が好ましく、さらに炭素原子数が1~4のアルキル基が好ましく、特にメチル基およびエチル基が好ましい。

【0058】R⁴²、R⁴⁴、R⁴⁵およびR⁴⁶は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子またはR⁴¹と同様の炭素原子数が1~6の炭化水素基を示す。R⁴³は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が6~16のアリール基を示し、具体的には、フェニル、α-ナフチル、β-ナフチル、アントリル、フェナントリル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニルなどが挙げられる。これらのうちフェニル、ナフチル、アントリル、フェナントリルであることが好ましい。

【0059】これらのアリール基は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；メチル、エチル、プロ

ピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、α-またはβ-ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニルなどのアリール基などの炭素原子数が1~20の炭化水素基；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリルなどの有機シリル基で置換されていてもよい。

【0060】X³およびX⁴は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式(II-3)中のX³およびX⁴と同様である。これらのうち、ハロゲン原子または炭素原子数が1~20の炭化水素基であることが好ましい。

【0061】Y¹は、前記一般式(II-3)中のY¹と同様である。これらのうち、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることがより好ましい。

【0062】以下に上記一般式(II-4)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。rac-ジメチルシリレン-ビス(1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)；ジルコ

[illegible]

コニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ-(i-プロピル) シリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ-(n-ブチル) シリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジシクロヘキシルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-トリル) シリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-クロロフェニル) シリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスタニレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジブロミド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムメチルクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムクロリド SO_2Me 、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-メチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムクロリド OSO_2Me 、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-(α -ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-(β -ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-(2-メチル-1-ナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-(5-アセナフチル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-(9-アントリル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-(9-フェナントリル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-(6-メチルフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-(m-メチルフェニル) インデニル)} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-

[illegible][illegible]

- (2-*i*-ブチル-4- (5-アセナフチル) インデニル) ; ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-*i*-ブチル-4- (9-アントリル) インデニル) ; ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-*i*-ブチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) ; ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-ネオペンチル-4-フェニルインデニル) ; ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-ネオペンチル-4- (α -ナフチル) インデニル) ; ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-*n*-ヘキシル-4-フェニルインデニル) ; ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2-*n*-ヘキシル-4- (α -ナフチル) インデニル) ; ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) ; ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデニル) ; ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-アントリル) インデニル) ; ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチルフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) ; ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) ; ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデニル) ; ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (9-フェナントリル) インデニル) ; ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジフェニルシリレン-ビス {1- (2-エチル-4- (4-ビフェニル) インデニル) ; ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) ; ジルコニウムジクロリド、*rac*-メチレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデニル) ; ジルコニウムジクロリド、*rac*-エチレン-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) ; ジルコニウムジクロリド、*rac*-エチレン-ビス {1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデニル) ; ジルコニウムジクロリド、*rac*-エチレン-ビス {1- (2-*n*-プロピル-4- (α -ナフチル) インデニル) ; ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルゲルミル-ビス {1- (2-エチル-4-フェニルインデニル) ; ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルゲルミル-ビス {1- (2-エチル-4- (α -ナフチル) インデニル) ; ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルゲルミル-ビス {1- (2-*n*-プロピル-4-フェニルインデニル) ; ジルコニウムジクロリドなど。

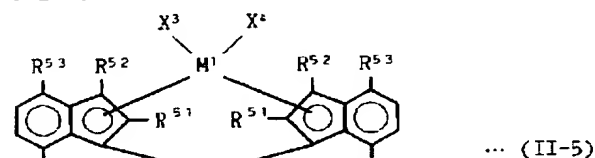
【0063】また上記のような化合物中のジルコニウムをチタニウムまたはハフニウムに代えた化合物を挙げることできる。本発明では、通常前記一般式 (II-4) で表される遷移金属化合物のラセミ体が触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

【0064】このような一般式 (II-4) で表される遷移金属化合物は、Journal of Organometallic Chem. 288(1985)、第63~67頁、ヨーロッパ特許出願公開第0.320.762号明細書および実施例に準じて製造することができる。

【0065】次に、一般式 (II-5) で表される遷移金属化合物について説明する。

【0066】

【化6】



【0067】式中、M¹ は周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R⁵¹ および R⁵² は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~20の炭化水素基、炭素原子数が1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、窒素含有基、リン含有基、ハロゲン原子または水素原子を示し、具体的には、前記 R³⁵ ~ R³⁸ と同様の原子または基が挙げられる。

【0068】これらのうち R⁵¹ は、炭素原子数が1~20の炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルの炭素原子数が1~3の炭化水素基であることが好ましい。

【0069】R⁵² は、水素原子または炭素原子数が1~20の炭化水素基であることが好ましく、特に水素原子または、メチル、エチル、プロピルの炭素原子数が1~3の炭化水素基であることが好ましい。

【0070】R⁵³ および R⁵⁴ は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~20のアルキル基を示し、具体的にはメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基などが挙げられる。

【0071】これらのうち R⁵³ は、2級または3級アルキル基であることが好ましい。X³ および X⁴ は、互いに同一でも異なってもよく、前記一般式 (II-3) 中の X³ および X⁴ と同様である。

【0072】Y¹ は、前記一般式 (II-3) 中の Y¹ と同様である。以下に上記一般式 (II-5) で表される遷移金属化合物の具体的な例を示す。*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-エチルインデニル) ; ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7-ジメチル-4-*n*-プロピルインデニル) ; ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス {1- (2,7

-ジメチル-4-i-プロピルインデニル) + ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ブチルインデニル)} + ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2,7-ジメチル-4-sec-ブチルインデニル)} + ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)} + ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ペンチルインデニル)} + ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2,7-ジメチル-4-n-ヘキシルインデニル)} + ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2,7-ジメチル-4-シクロヘキシルインデニル)} + ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2,7-ジメチル-4-メチルシクロヘキシルインデニル)} + ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2,7-ジメチル-4-フェニルエチルインデニル)} + ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2,7-ジメチル-4-フェニルジクロロメチルインデニル)} + ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2,7-ジメチル-4-クロロメチルインデニル)} + ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2,7-ジメチル-4-トリメチルシリルメチルインデニル)} + ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2,7-ジメチル-4-トリメチルシロキシメチルインデニル)} + ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリレンービス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} + ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(i-プロピル) シリレンービス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} + ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(n-ブチル) シリレンービス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} + ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(シクロヘキシル) シリレンービス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} + ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフエニルシリレンービス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} + ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフエニルシリレンービス {1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)} + ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレンービス {1-(2,7-ジメチル-4-t-ブチルインデニル)} + ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリレンービス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} + ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-トリル) シリレンービス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} + ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-クロロフェニル) シリレンービス {1-(2,7-ジメチル-4-i-プロピルインデニル)} + ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2-メチル-4-i-プロピル-7-エチルインデニル)} + ジルコニウムジブロミド、rac-ジメチルシリレンービス {1-(2,3,7-トリメチ

[illegible]

など。

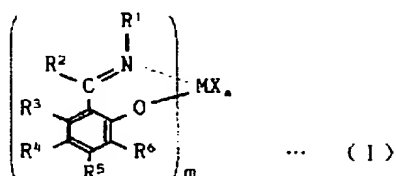
【0084】以上のような遷移金属化合物(A)は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

(B) 遷移金属化合物

本発明で用いられる(B)遷移金属化合物は、下記一般式(I)で表される化合物である。

【0085】

【化8】



【0086】(なお、N……Mは、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していてもいなくてもよい。)

一般式(I)中、Mは周期表第3～11族の遷移金属原子(3族にはランタノイドも含まれる)を示し、好ましくは3～9族(3族にはランタノイドも含まれる)の金属原子であり、より好ましくは3～5族および9族の金属原子であり、特に好ましくは4族または5族の金属原子である。具体的には、スカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、コバルト、ロジウム、イットリウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウムなどであり、好ましくはスカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、コバルト、ロジウムなどであり、より好ましくは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、コバルト、ロジウム、バナジウム、ニオブ、タンタルなどであり、特に好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。

【0087】mは、1～6、好ましくは1～4の整数を示す。R¹～R⁶は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0088】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル、アリル、イソプロペニルなどの炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル、プロパルギルなど炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルキニル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子

数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基；シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニルなどの炭素数5～30の環状不飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニル、ターフェニル、フェナントリル、アントラセニルなどの炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基；トリル、is-α-プロピルフェニル、t-ブチルフェニル、ジメチルフェニル、ジ-tert-ブチルフェニルなどのアルキル置換アリール基などが挙げられる。

【0089】上記炭化水素基は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよく、たとえば、トリフルオロメチル、ペンタフルオロフェニル、クロロフェニルなどの炭素原子数1～30、好ましくは1～20のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

【0090】また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、たとえば、ベンジル、クミルなどのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。さらにまた、上記炭化水素基は、ヘテロ環式化合物残基；アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボキシ基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、カルボン酸無水物基などの酸素含有基；アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアン酸エステル基、アミノ基、ジアゾ基、アミノ基がアンモニウム塩となったものなどの窒素含有基；ボランジイル基、ボラントリイル基、ジボラニル基などのホウ素含有基；メルカプト基、チオエステル基、ジチオエステル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアン酸エステル基、イソチアン酸エステル基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、チオカルボキシ基、ジチオカルボキシ基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基などのイオウ含有基；ホスフィド基、ホスホリル基、チオホスホリル基、ホスファート基などのリン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を有していてもよい。

【0091】これらのうち、特に、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、ビフェニル、ターフェニル、フェナントリル、アントラセニルなどの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基；これらのアリール基にハロゲン原子、炭素原子数1～30、好ましくは1～20のアルキル基またはアルコキシ基、炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基またはアリーロキシ基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基などが好ましい。

【0092】酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基としては、上記例示したもの

と同様のものが挙げられる。ヘテロ環式化合物残基としては、ピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物、フラン、ピランなどの含酸素化合物、チオフェンなどの含硫黄化合物などの残基、およびこれらのヘテロ環式化合物残基に炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルキル基、アルコキシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げられる。

【0093】ケイ素含有基としては、シリル基、シロキシ基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基など、具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-*tert*-ブチルシリル、ジメチル(ペンタフルオロフェニル)シリルなどが挙げられる。これらの中では、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどが好ましい。特にトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリルが好ましい。炭化水素置換シロキシ基として具体的には、トリメチルシロキシなどが挙げられる。

【0094】ゲルマニウム含有基およびスズ含有基としては、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムおよびスズに置換したものが挙げられる。次に上記で説明した $R^1 \sim R^6$ の例について、より具体的に説明する。

【0095】酸素含有基のうち、アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシなどが、アリーロキシ基としては、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが、アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、*p*-クロロベンゾイル基、*p*-メトキシベンゾイル基などが、エステル基としては、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、*p*-クロロフェノキシカルボニルなどが好ましく例示される。

【0096】窒素含有基のうち、アミド基としては、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*-メチルベンズアミドなどが、アミノ基としては、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジフェニルアミノなどが、イミド基としては、アセトイミド、ベンズイミドなどが、イミノ基としては、メチルイミノ、エチルイミノ、プロピルイミノ、ブチルイミノ、フェニルイミノなどが好ましく例示される。

【0097】イオウ含有基のうち、アルキルチオ基としては、メチルチオ、エチルチオ等が、アリールチオ基としては、フェニルチオ、メチルフェニルチオ、ナリルチオ等が、チオエステル基としては、アセチルチオ、ベ

ンゾイルチオ、メチルチオカルボニル、フェニルチオカルボニルなどが、スルホンエステル基としては、スルホン酸メチル、スルホン酸エチル、スルホン酸フェニルなどが、スルホンアミド基としては、フェニルスルホンアミド、*N*-メチルスルホンアミド、*N*-メチル-*p*-トルエンスルホンアミドなどが好ましく挙げられる。

【0098】なお、 R^6 は水素以外の置換基であることが好ましい。すなわち、 R^6 はハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基が好ましい。特に R^6 は、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アシル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、アミノ基、イミド基、イミノ基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、シアノ基、ニトロ基またはヒドロキシ基であることが好ましく、さらにハロゲン原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基であることが好ましい。

【0099】 R^6 として好ましい炭化水素基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシルなどの炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニル、トリフェニルなどの炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基；および、これらの基に炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルキル基またはアルコキシ基、炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のハロゲン化アルキル基、炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基またはアリーロキシ基、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基などの置換基がさらに置換した基などが好ましく挙げられる。

【0100】 R^6 として好ましい炭化水素置換シリル基としては、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-*tert*-ブチルシリル、ジメチル(ペンタフルオロフェニル)シリルなどが挙げられる。特に好ましくは、トリメチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、イソフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-*tert*-ブチルシリル、ジメチル(ペンタフルオロフェニル)シリルなどが挙げられる。

【0101】本発明では、 R^6 としては特に、イソプロピル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ネオペンチルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～2

0の分岐状アルキル基、およびこれらの基の水素原子を炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基で置換した基(クミル基など)、アダマンチル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基から選ばれる基であることが好ましく、あるいはフェニル、ナフチル、フルオレニル、アントラニル、フェナントリルなどの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基、または炭化水素置換シリル基であることも好ましい。

【0102】 $R^1 \sim R^6$ は、これらのうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

【0103】また、 m が2以上の場合には、 $R^1 \sim R^6$ で示される基のうち2個の基が連結されていてもよい。さらに、 m が2以上の場合には R^1 同士、 R^2 同士、 R^3 同士、 R^4 同士、 R^5 同士、 R^6 同士は、互いに同一でも異なってもよい。

【0104】 n は、 M の価数を満たす数であり、具体的には0～5、好ましくは1～4、より好ましくは1～3の整数である。 X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示す。なお、 n が2以上の場合には、互いに同一であっても、異なってもよい。

【0105】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられる。具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30のシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの炭化水素基には、ハロゲン化炭化水素、具体的には炭素原子数1～20の炭化水素基の少なくとも一つの水素がハロゲンに置換した基も含まれる。

【0106】これらのうち、炭素原子数が1～20のものが好ましい。ヘテロ環式化合物残基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられる。

【0107】酸素含有基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0108】イオウ含有基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、 p -トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、 p -クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、 p -トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；アルキルチオ基；アリールチオ基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0109】窒素含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、アミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0110】ホウ素含有基として具体的には、 BR_4 (R は水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す)が挙げられる。リン含有基として具体的には、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィンなどのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファイトなどのホスファイト基(ホスフィド基)；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0111】ケイ素含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチル

シリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0112】ゲルマニウム含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基が挙げられる。

【0113】スズ含有基として具体的には、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられ、より具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基が挙げられる。

【0114】ハロゲン含有基として具体的には、 $P F_6$ 、 $B F_4$ などのフッ素含有基、 $C l O_4$ 、 $S b C l_6$ などの塩素含有基、 $I O_4$ などのヨウ素含有基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0115】アルミニウム含有基として具体的には、 $A l R_4$ (R は水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す)が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

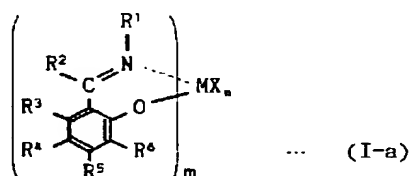
【0116】なお、 n が2以上の場合は、 X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

遷移金属化合物 (I-a)

このような一般式 (I) で表される遷移金属化合物としては、下記一般式 (I-a) で表される化合物がある。

【0117】

【化9】



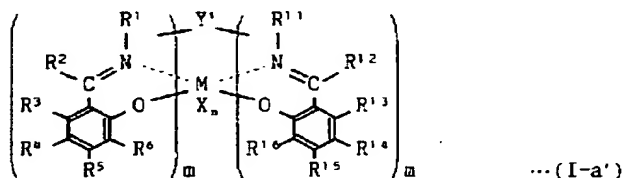
【0118】(式中、 M は周期表第3～11族の遷移金属原子を示し、 m は、1～6の整数を示し、 $R^1 \sim R^6$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、また、 m が2以上の場合には $R^1 \sim R^6$ で示される基のうち2個の基が連結されていてもよく(但し、 R^1 同士が結合されることはない)、 n は、 M の価数を満たす数であり、 X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、 n が2以上の場合は、 X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また X で示さ

れる複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)式 (I-a) 中、 M 、 m 、 $R^1 \sim R^6$ 、 n および X は、前記式 (I) と同義である。

【0119】前記一般式 (I) で表される遷移金属化合物において、 m が2であり、 $R^1 \sim R^6$ で示される基のうち2個の基(但し、 R^1 同士を除く)が連結されている化合物は、たとえば下記一般式 (I-a') で表される化合物である。

【0120】

【化10】



【0121】式 (I-a') 中、 M 、 $R^1 \sim R^6$ 、 X は、それぞれ前記一般式 (I-a-1) の場合と同じであり、 $R^{11} \sim R^{16}$ は $R^1 \sim R^6$ と同じである。特に好ましくは以下のような基が挙げられる。

【0122】 $R^1 \sim R^{16}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基などを示し、具体的には $R^1 \sim R^6$ と同様の原子または基を示す。 $R^1 \sim R^{16}$ のうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基は互いに連結して脂肪族環、芳香族環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよい。

【0123】 Y' は、 $R^1 \sim R^6$ から選ばれる少なくとも1つ以上の基と、 $R^{11} \sim R^{16}$ から選ばれる少なくとも1つ以上の基とを結合する(ただし、 R^1 と R^{11} とが結合する場合を除く。)結合基または単結合である。

【0124】 Y' で示される結合基としては、酸素、硫黄、炭素、窒素、リン、ケイ素、セレン、スズ、硼素などの中から選ばれる少なくとも1種の元素を含む基が挙げられ、具体的には $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ などのカルコゲン原子含有基； $-NH-$ 、 $-N(CH_3)_2-$ 、 $-PH-$ 、 $-P(CH_3)_2-$ などの窒素またはリン原子含有基； $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ などの炭素原子数が1～20の炭化水素基；ベンゼン、ナフタレン、アントラセンなどの炭素原子数が6～20の環状不飽和炭化水素残基；ピリジン、キノリン、チオフェン、フランなどのヘテロ原子を含む炭素原子数が3～20のヘテロ環式化合物残基； $-SiH_2-$ 、 $-Si(CH_3)_2-$ などのケイ素原子含有基、 $-SnH_2-$ 、 $-Sn(CH_3)_2-$ などのスズ原子含有基； $-BH-$ 、 $-B(CH_3)_2-$ 、 $-BF-$ などの硼素原子含有基など、あるいは単結合が挙げられる。

【0125】以下に、上記一般式 (I-a') で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定され

るものではない。なお、下記具体例においてMは遷移金属元素であり、個々には、Sc(III)、Ti(III)、Ti(IV)、Zr(III)、Zr(IV)、Hf(IV)、V(IV)、Nb(V)、Ta(V)、Co(II)、Co(III)、Rh(II)、Rh(III)、Rh(IV)を示すが、これらに限定されるものではない。これらのなかでは特に、Ti(IV)、Zr(IV)、Hf(IV)が好ましい。

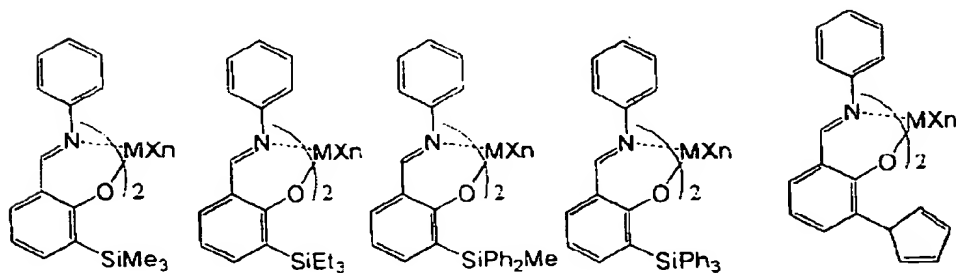
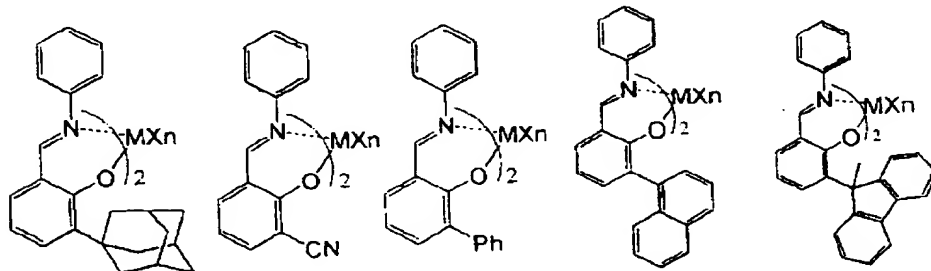
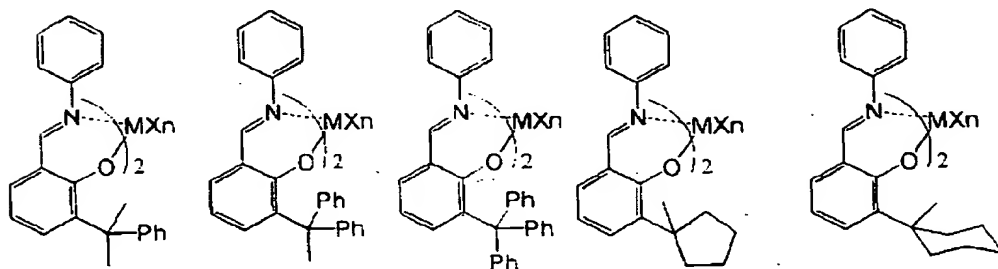
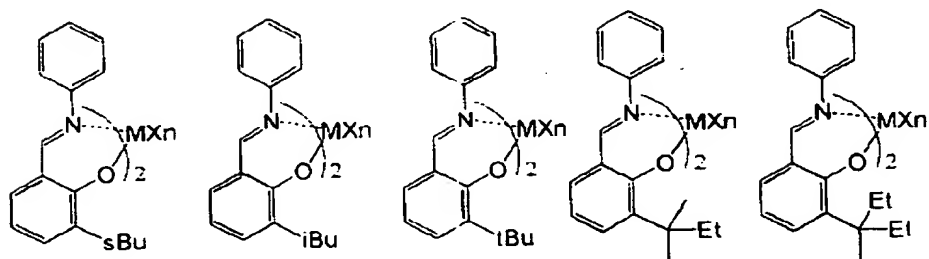
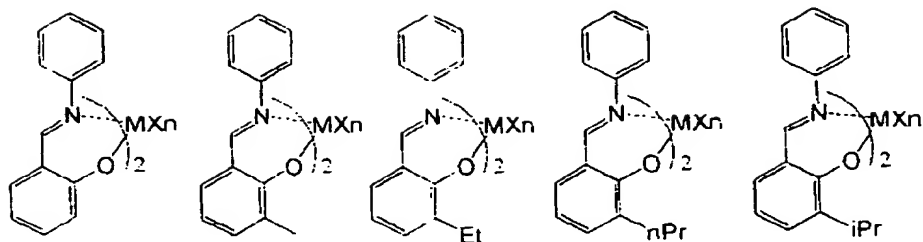
【0126】Xは、Cl、Br等のハロゲン、もしくはメチル等のアルキル基を示すが、これらに限定されるものではない。また、Xが複数ある場合は、これらは同じ

であっても、異なっても良い。

【0127】nは金属Mの価数により決定される。例えば、2種のモノアニオン種が金属に結合している場合、2価金属では $n=0$ 、3価金属では $n=1$ 、4価金属では $n=2$ 、5価金属では $n=3$ になる。たとえば金属がTi(IV)の場合は $n=2$ であり、Zr(IV)の場合は $n=2$ であり、Hf(IV)の場合は $n=2$ である。

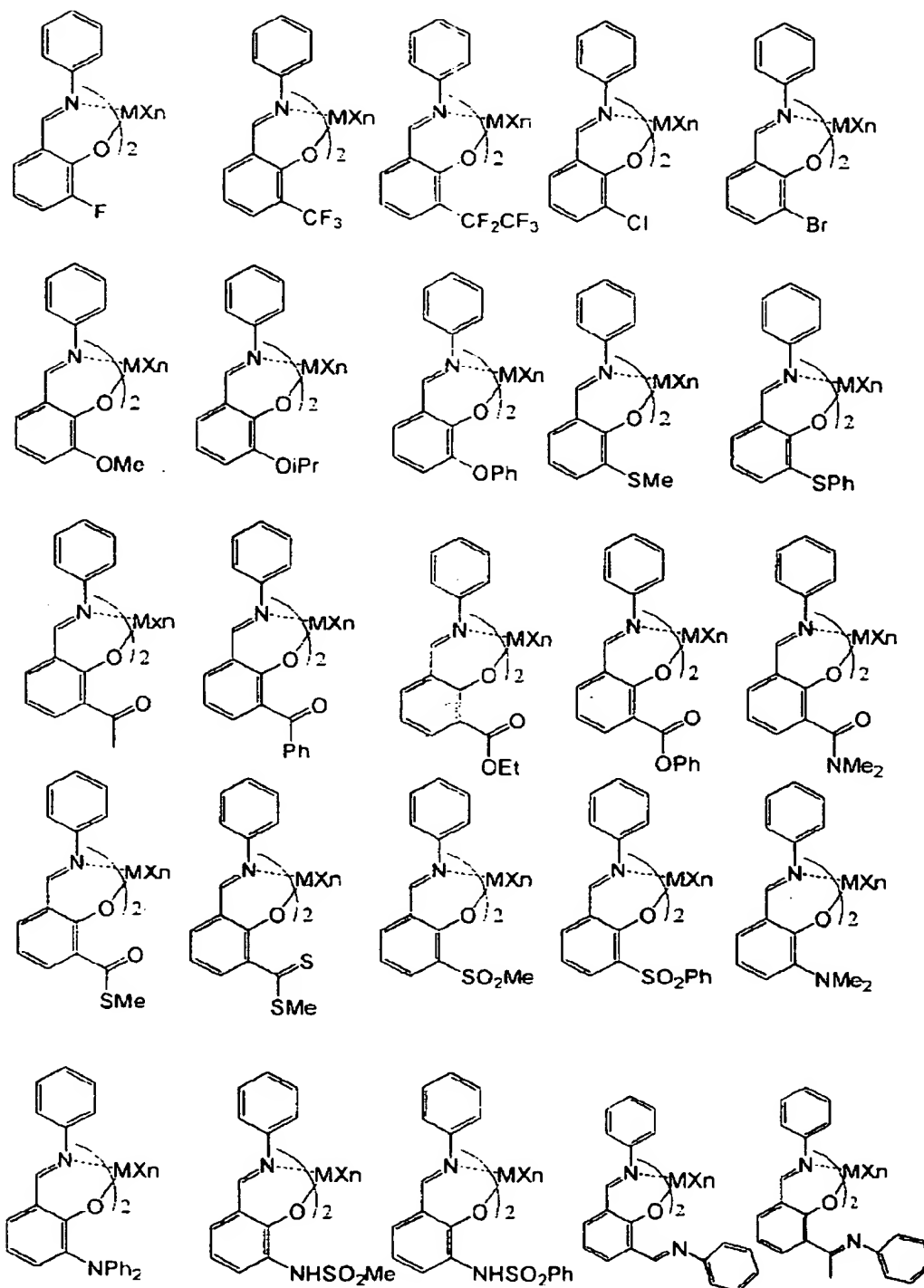
【0128】

【化11】



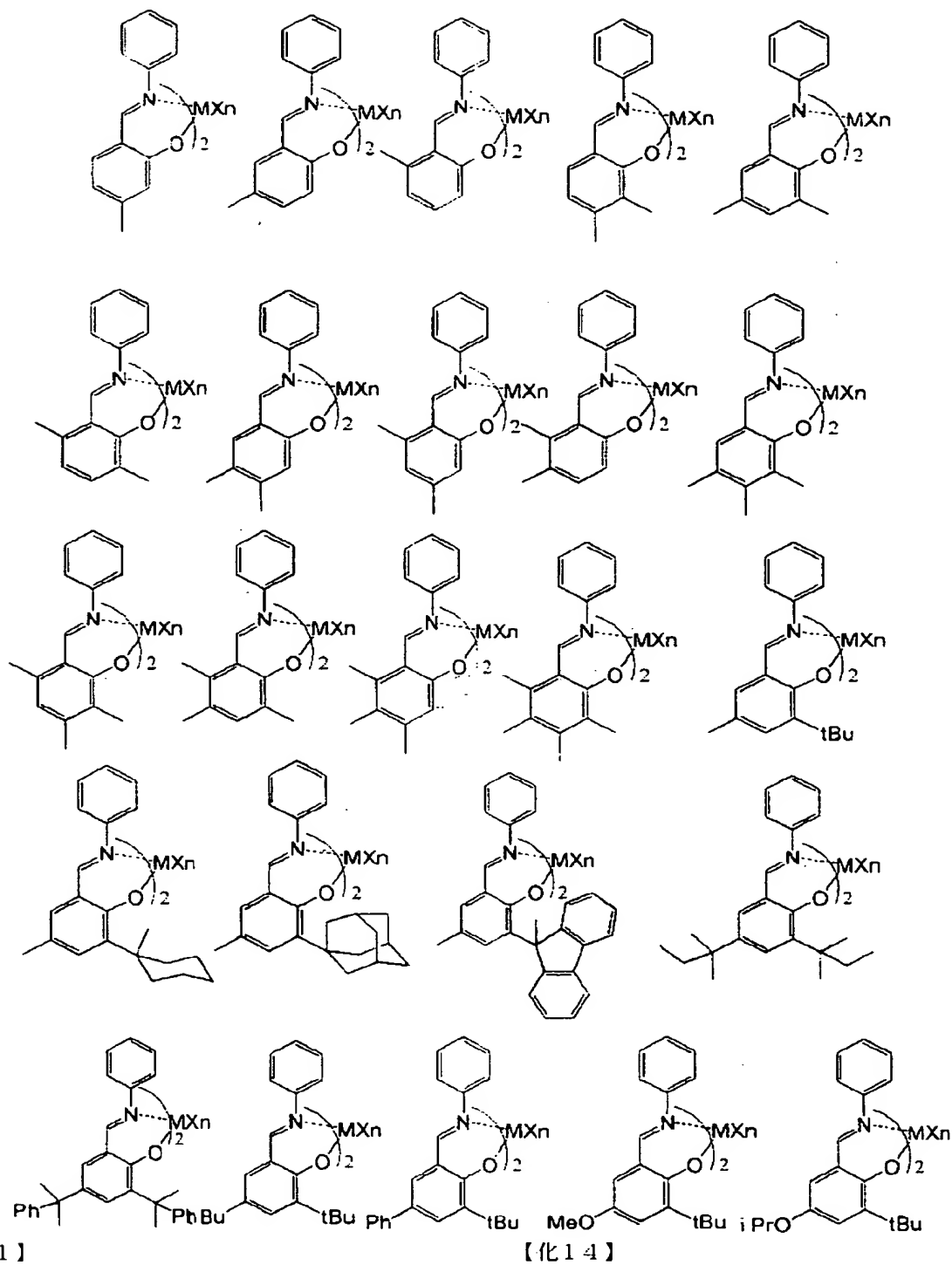
【0129】

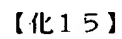
【化12】

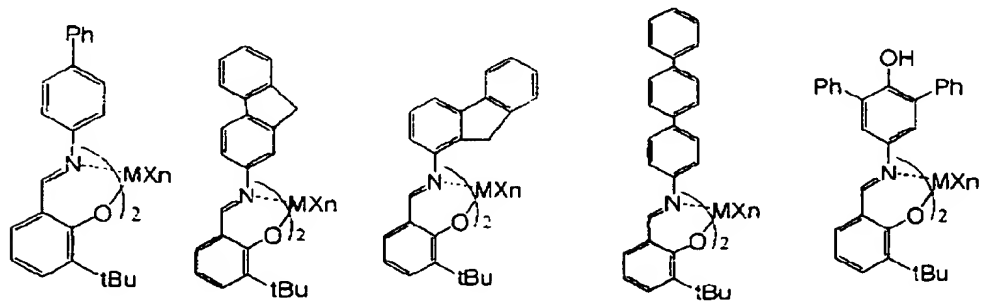
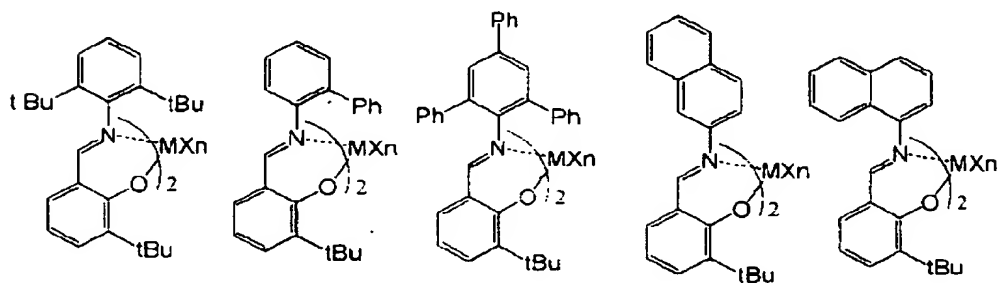
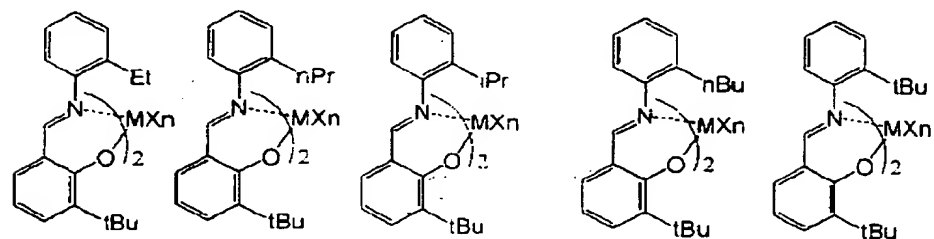
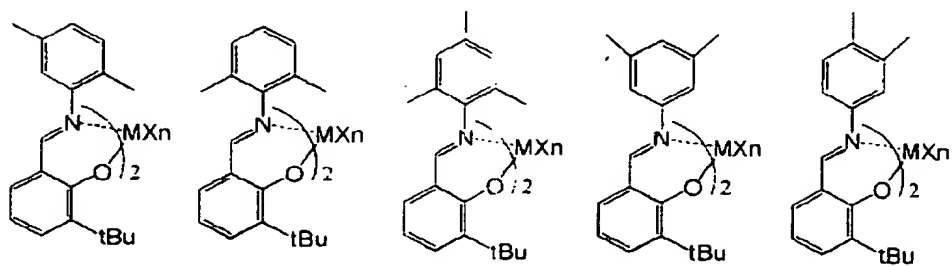
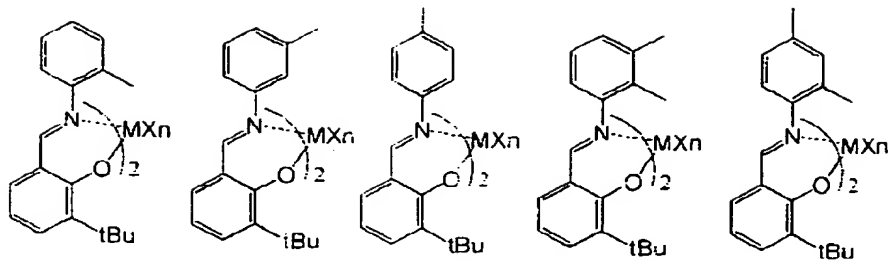


【0130】

【化13】

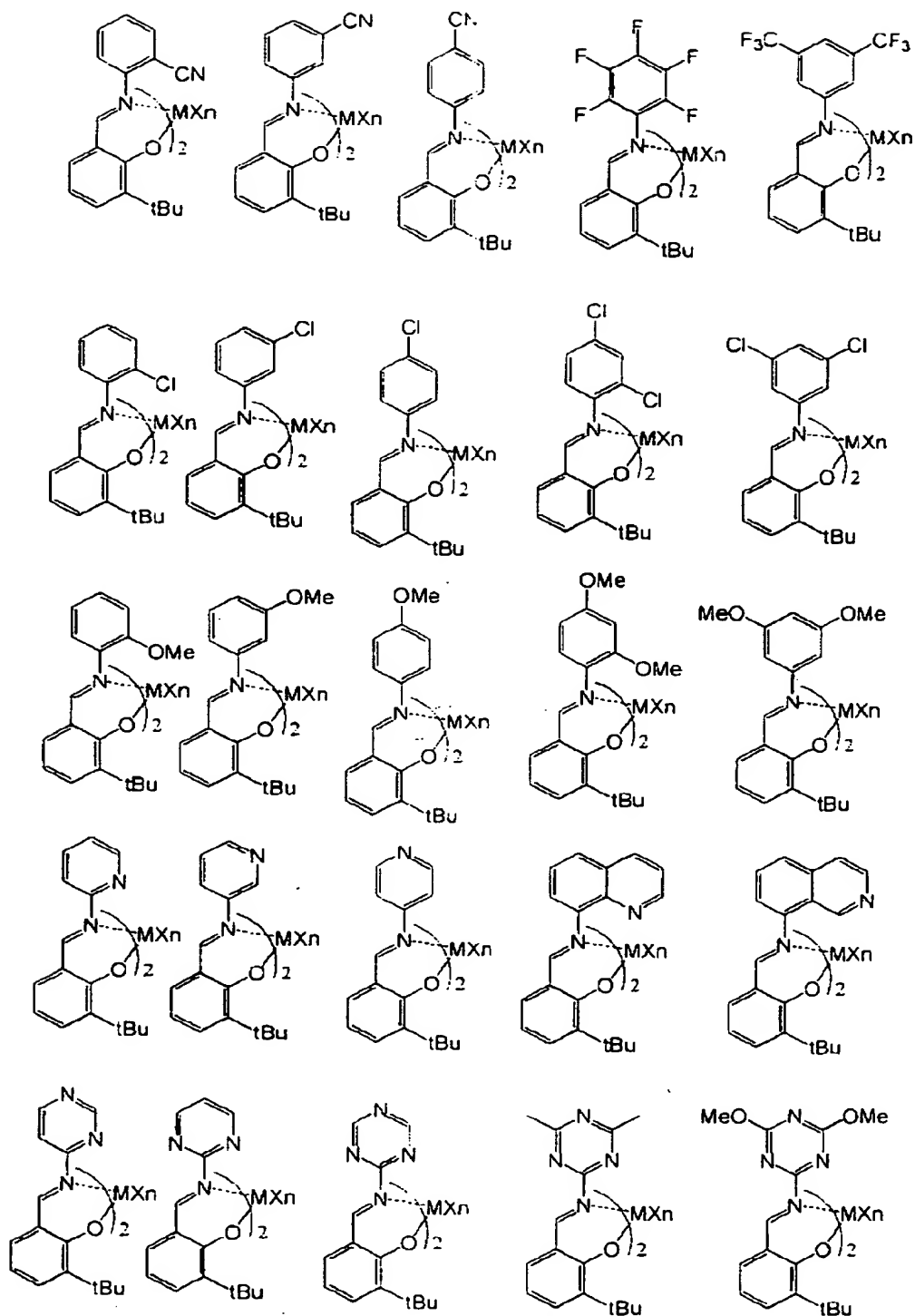






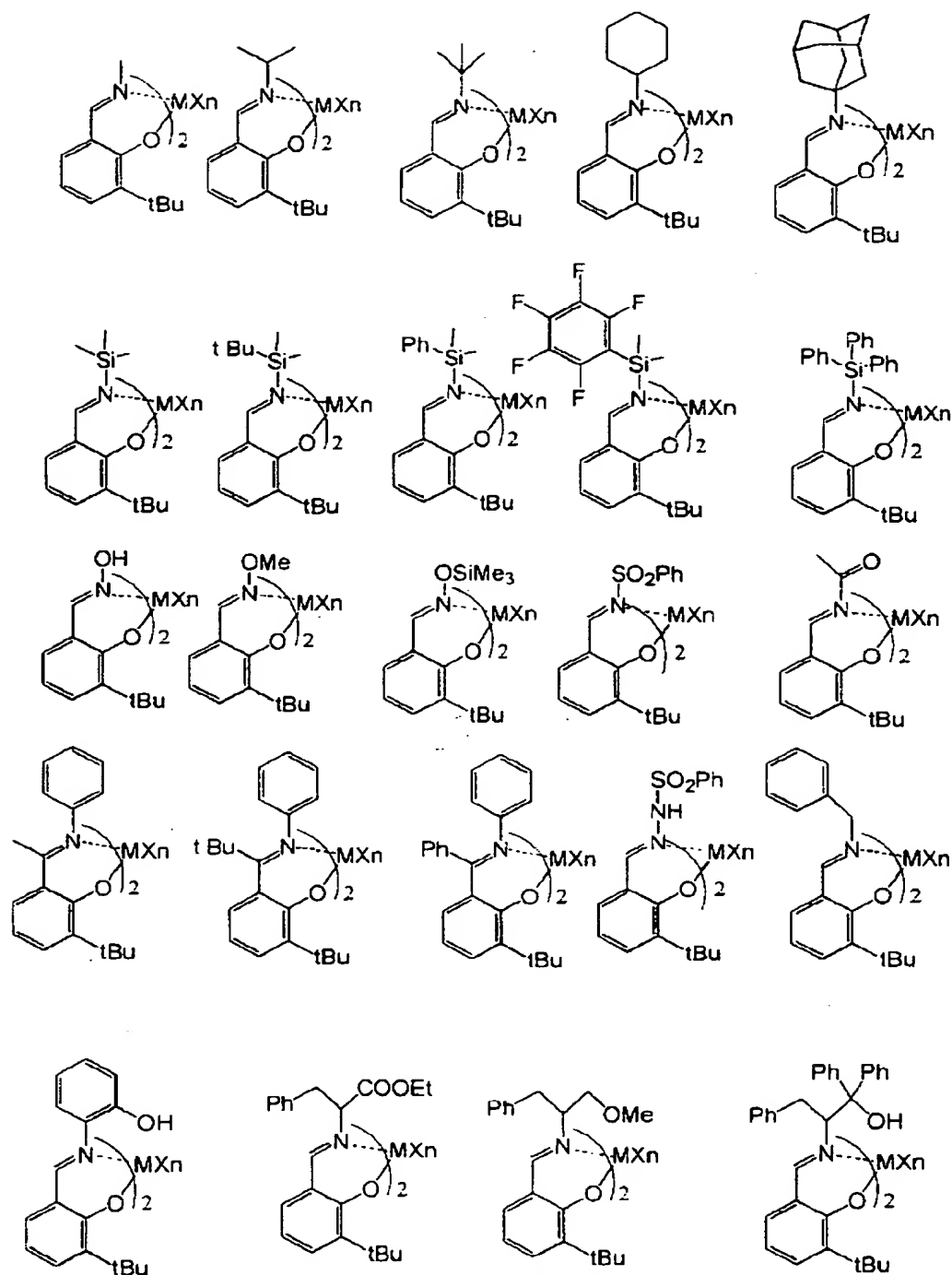
【0133】

【化16】



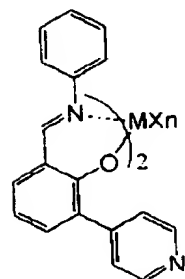
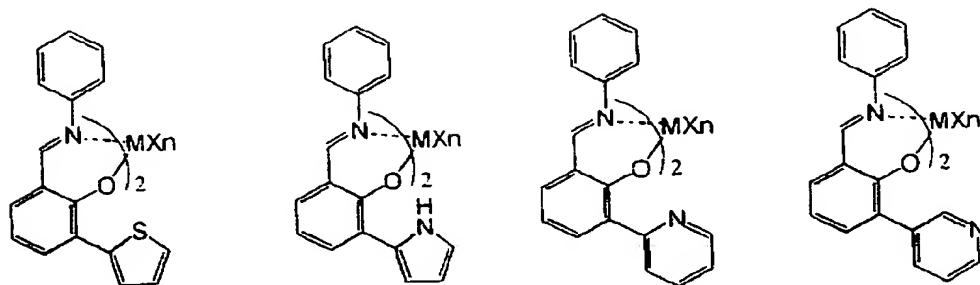
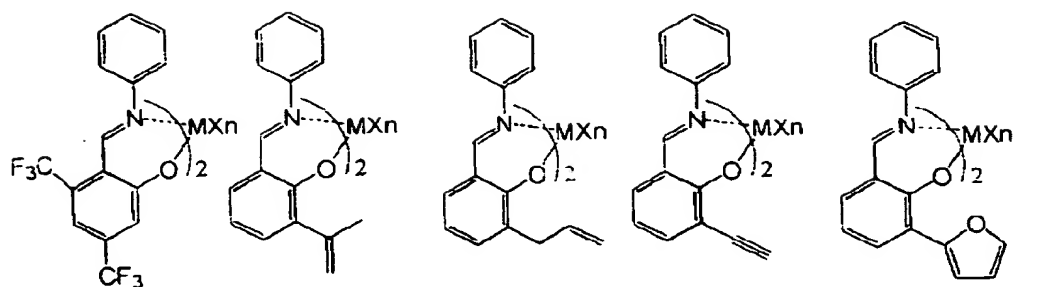
【0134】

【化17】



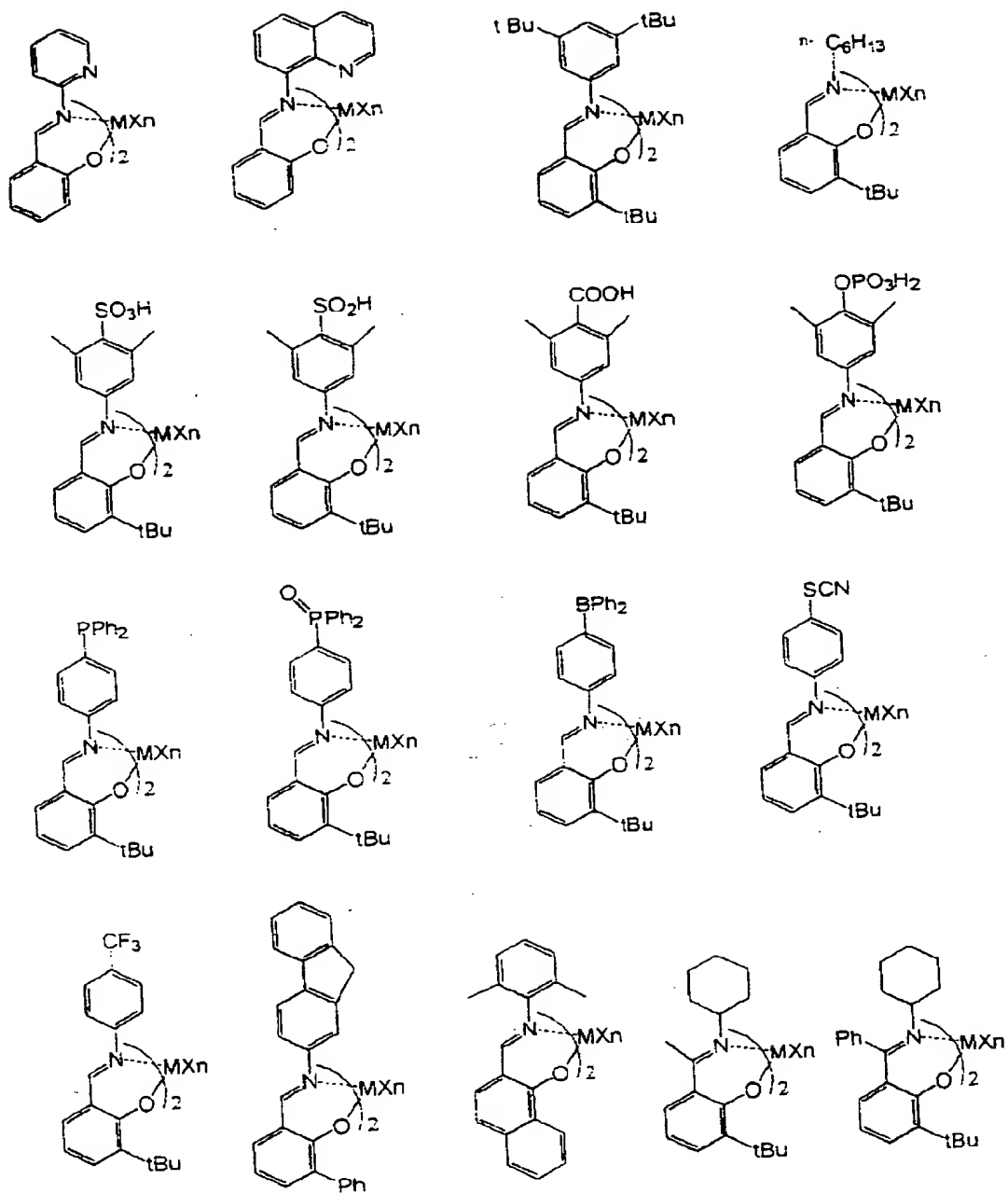
【0135】

【化18】



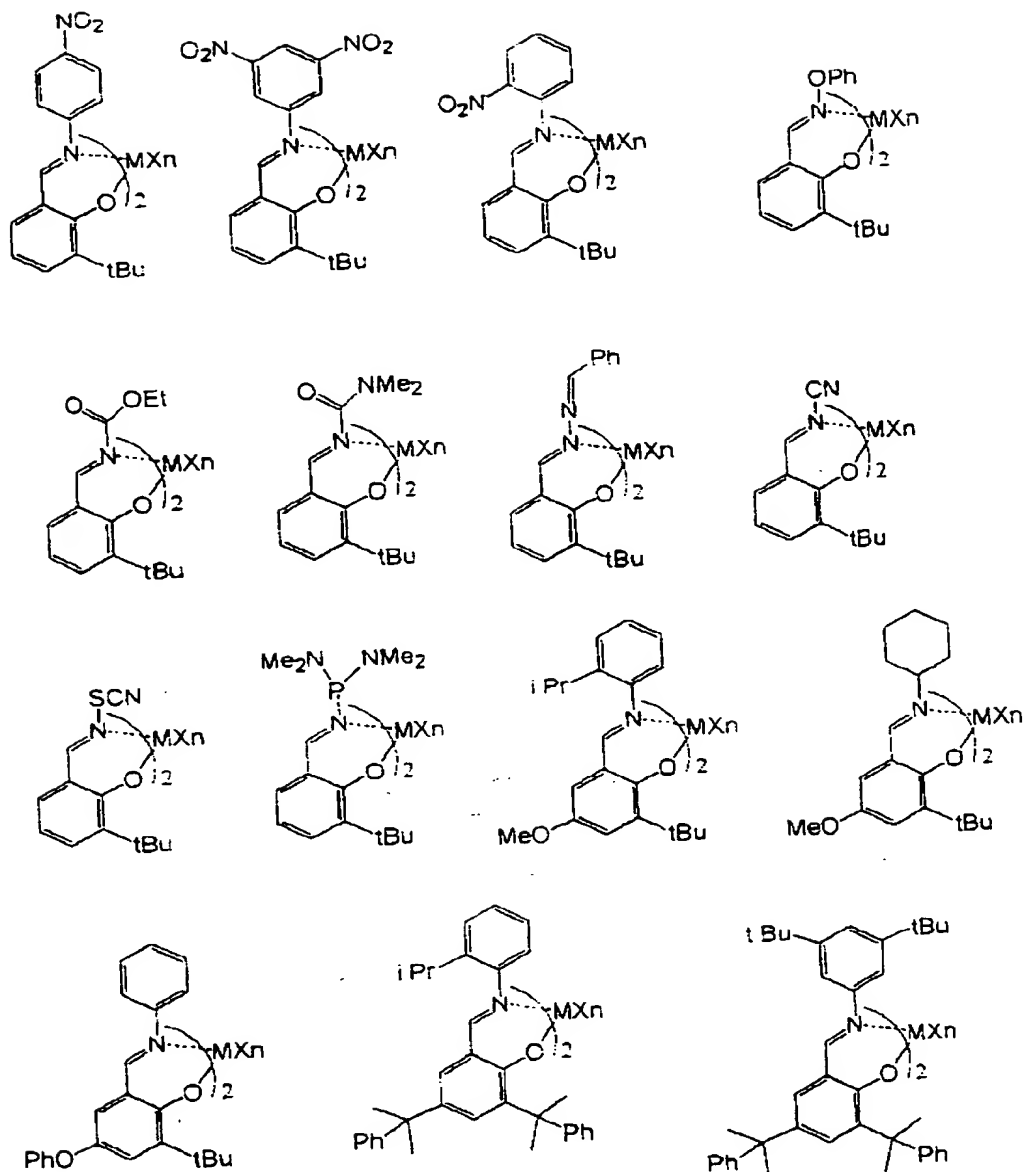
【0136】

【化19】



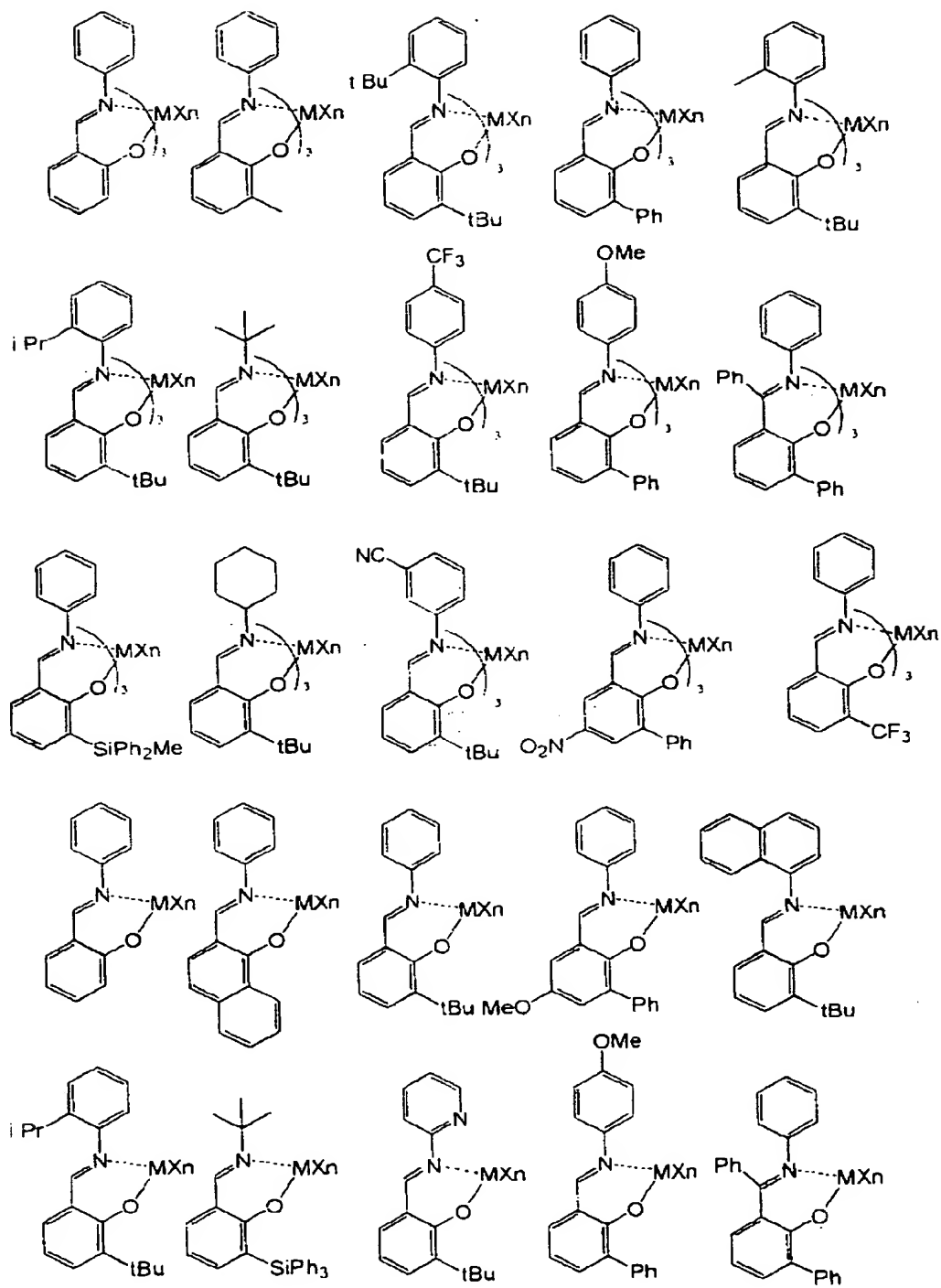
【0137】

【化20】



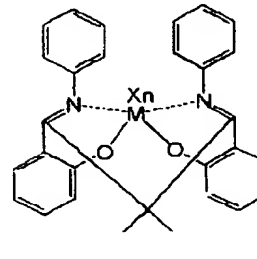
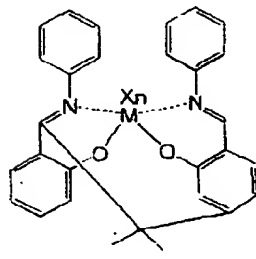
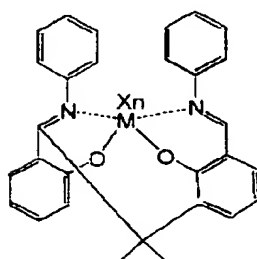
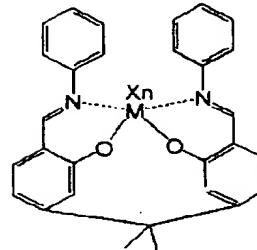
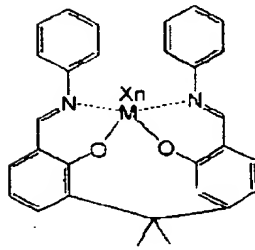
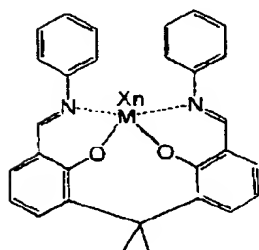
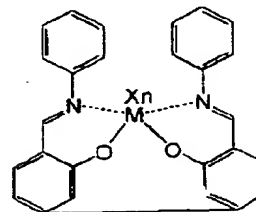
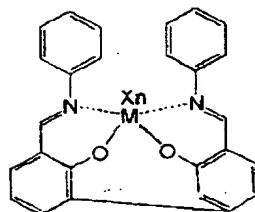
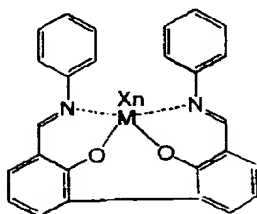
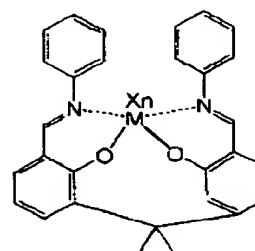
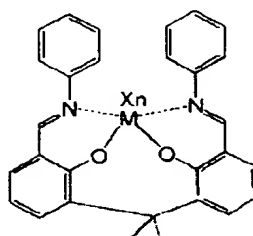
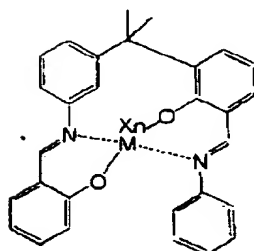
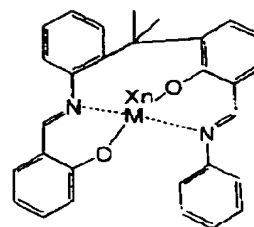
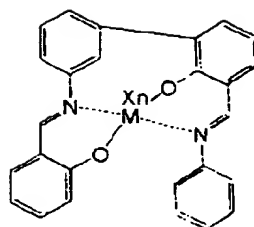
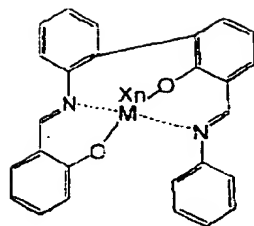
【0138】

【化21】



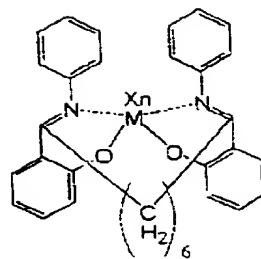
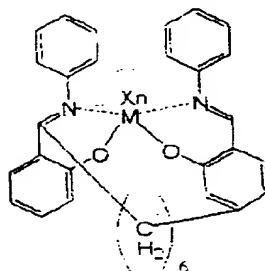
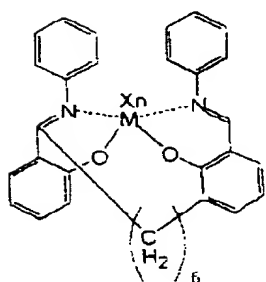
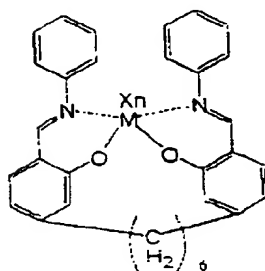
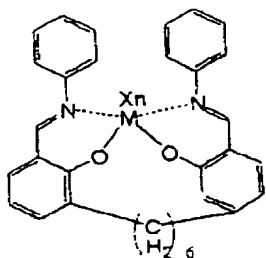
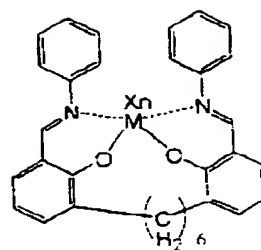
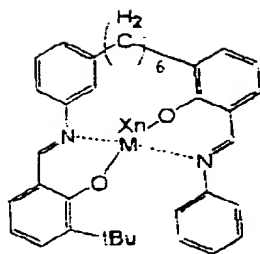
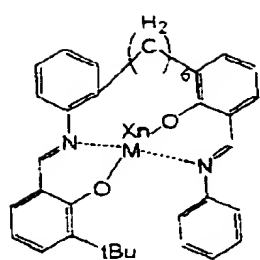
【0139】

【化22】



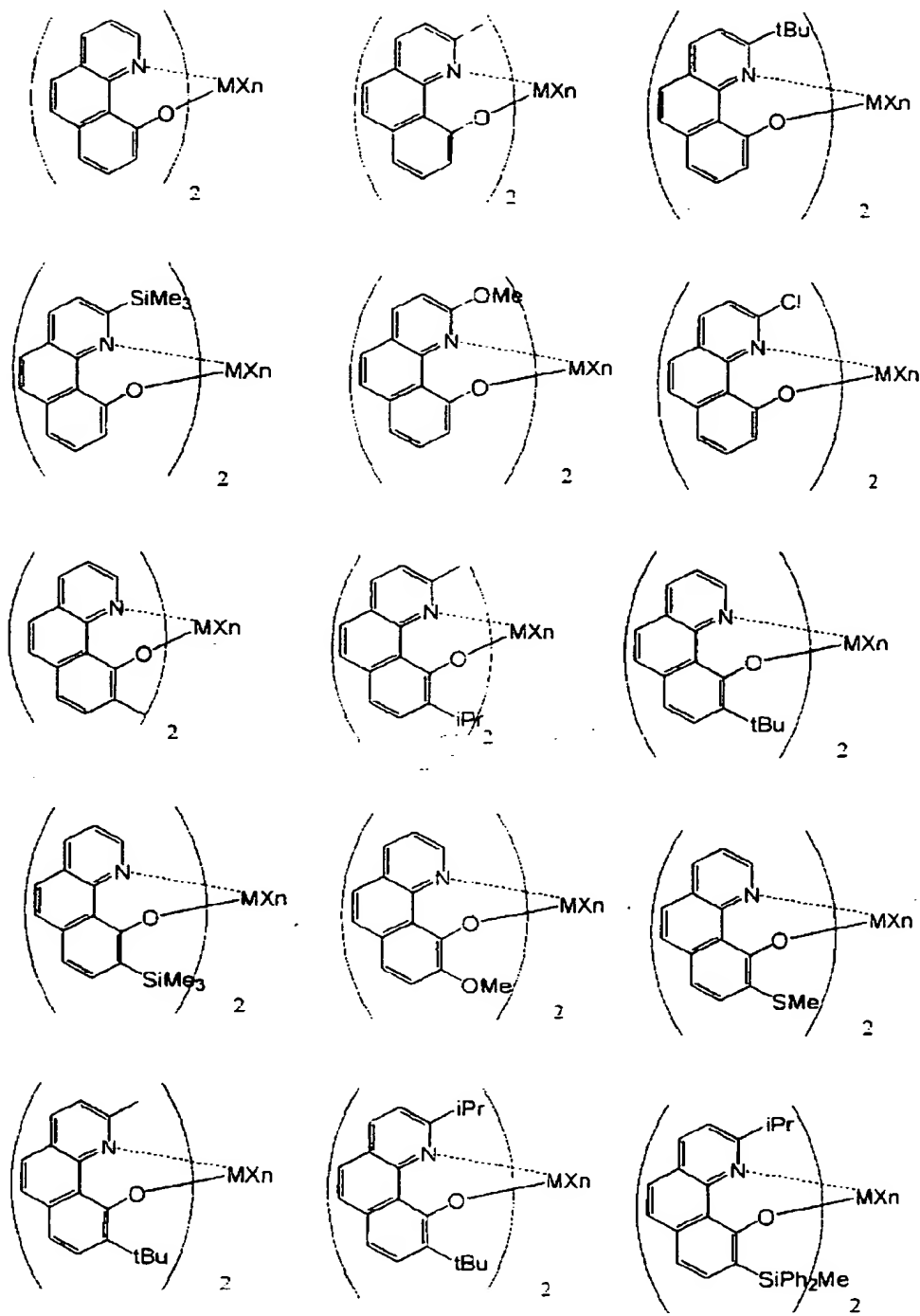
【0140】

【化23】



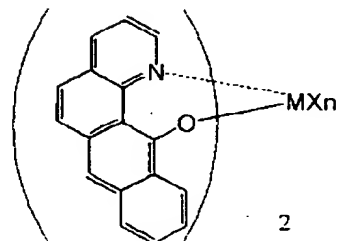
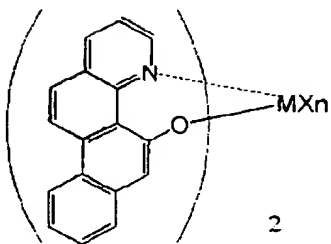
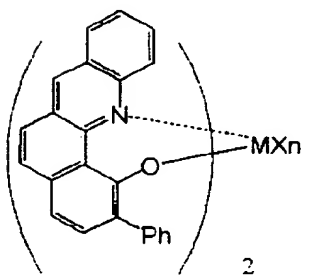
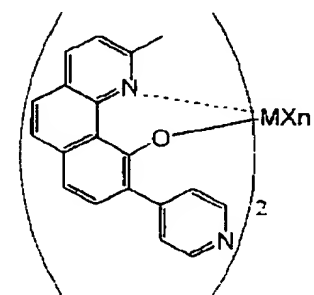
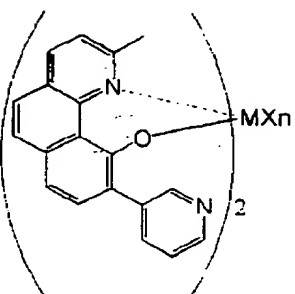
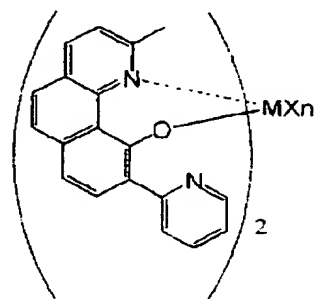
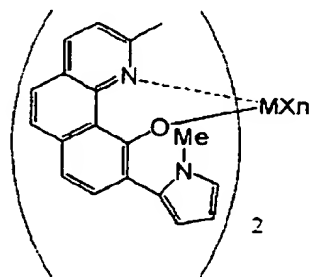
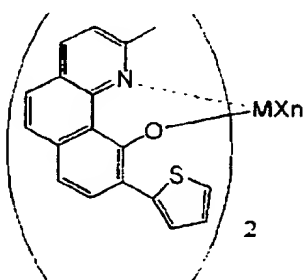
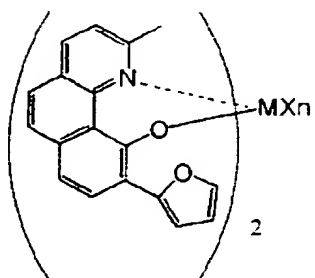
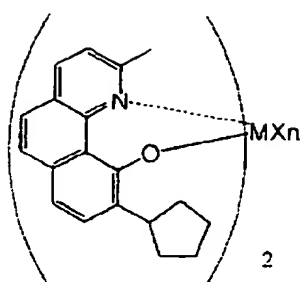
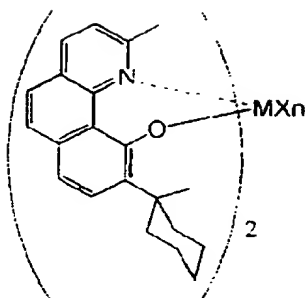
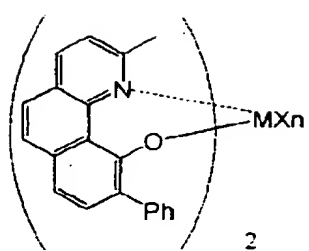
【0141】

【化24】



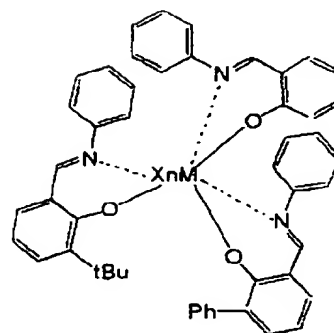
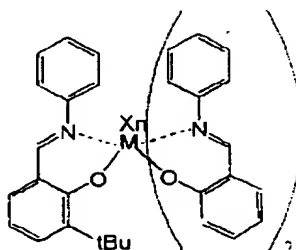
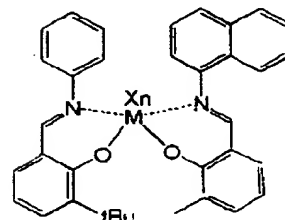
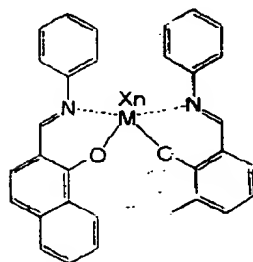
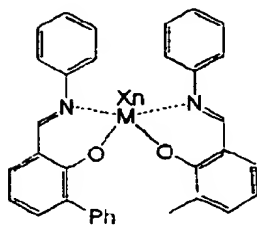
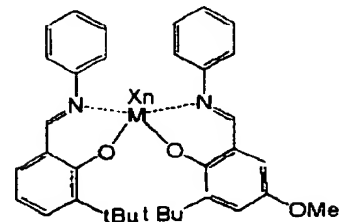
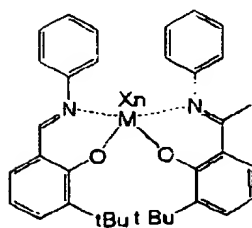
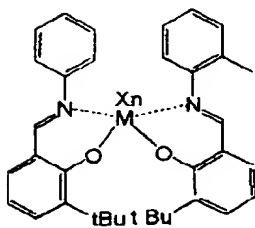
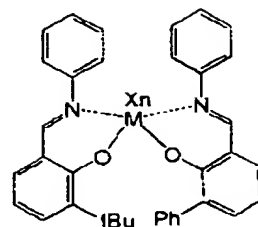
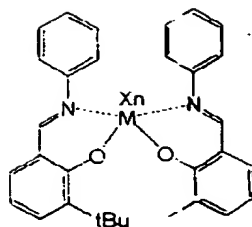
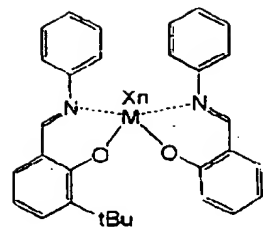
【0142】

【化25】



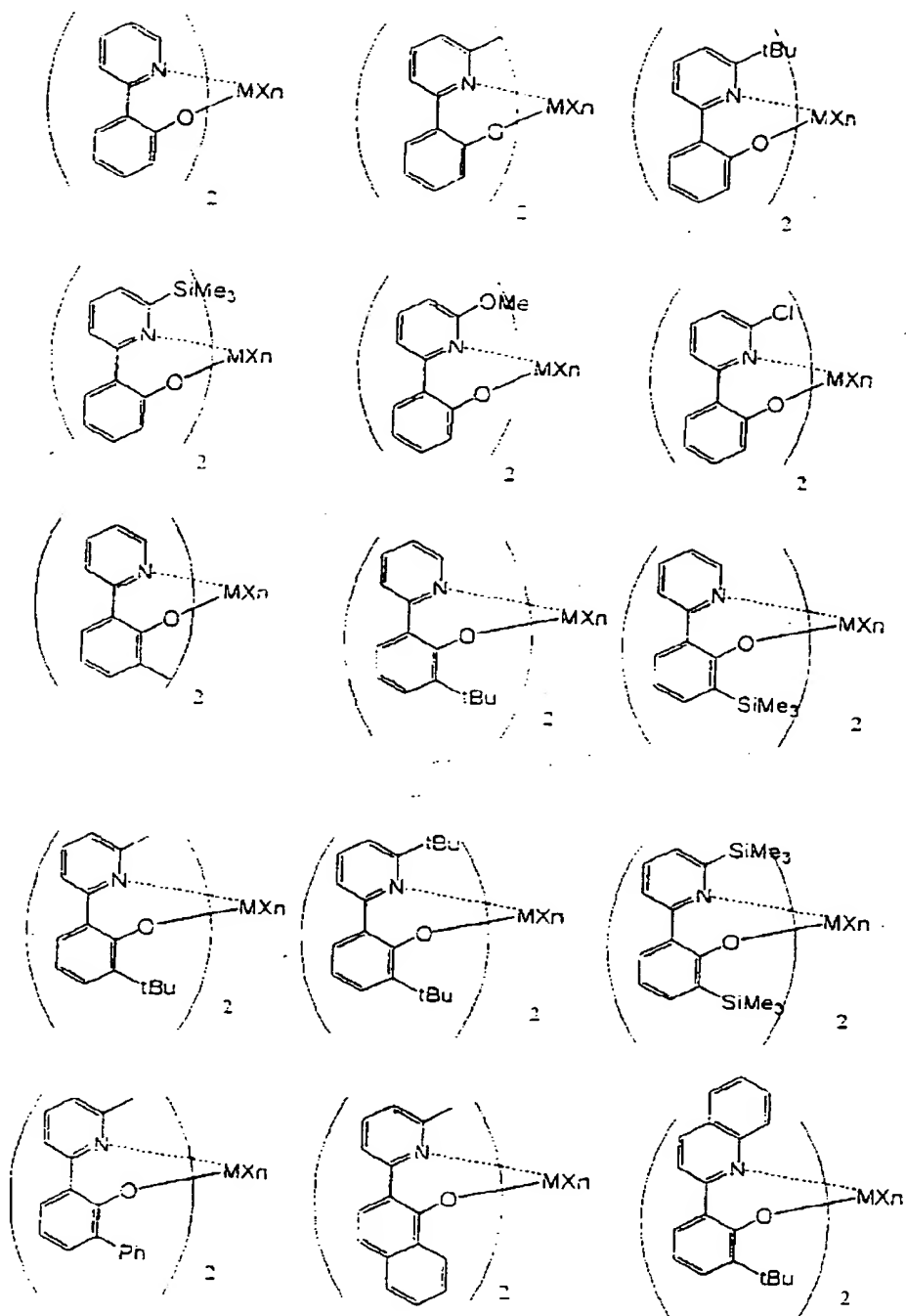
【0143】

【化26】



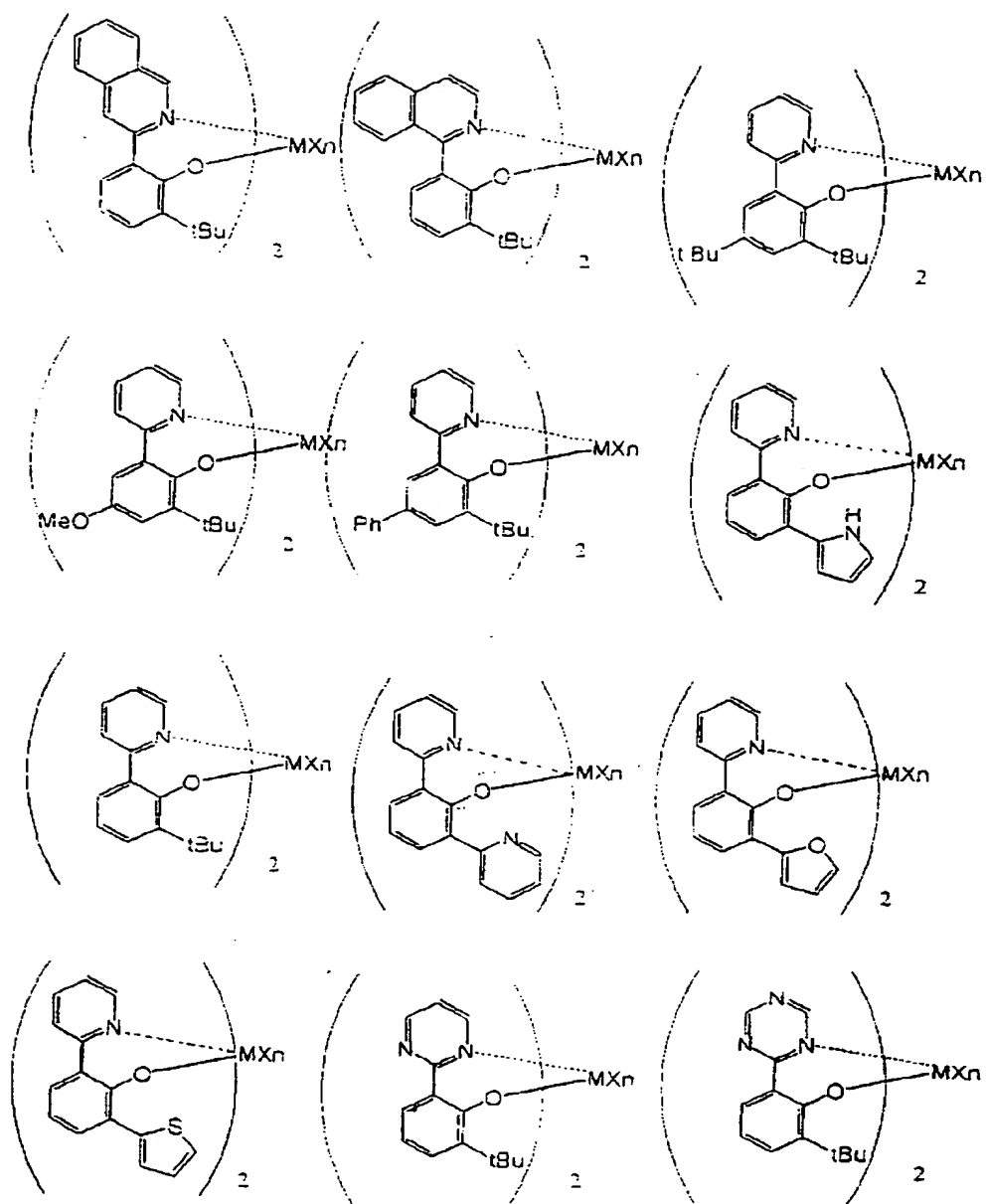
【0144】

【化27】



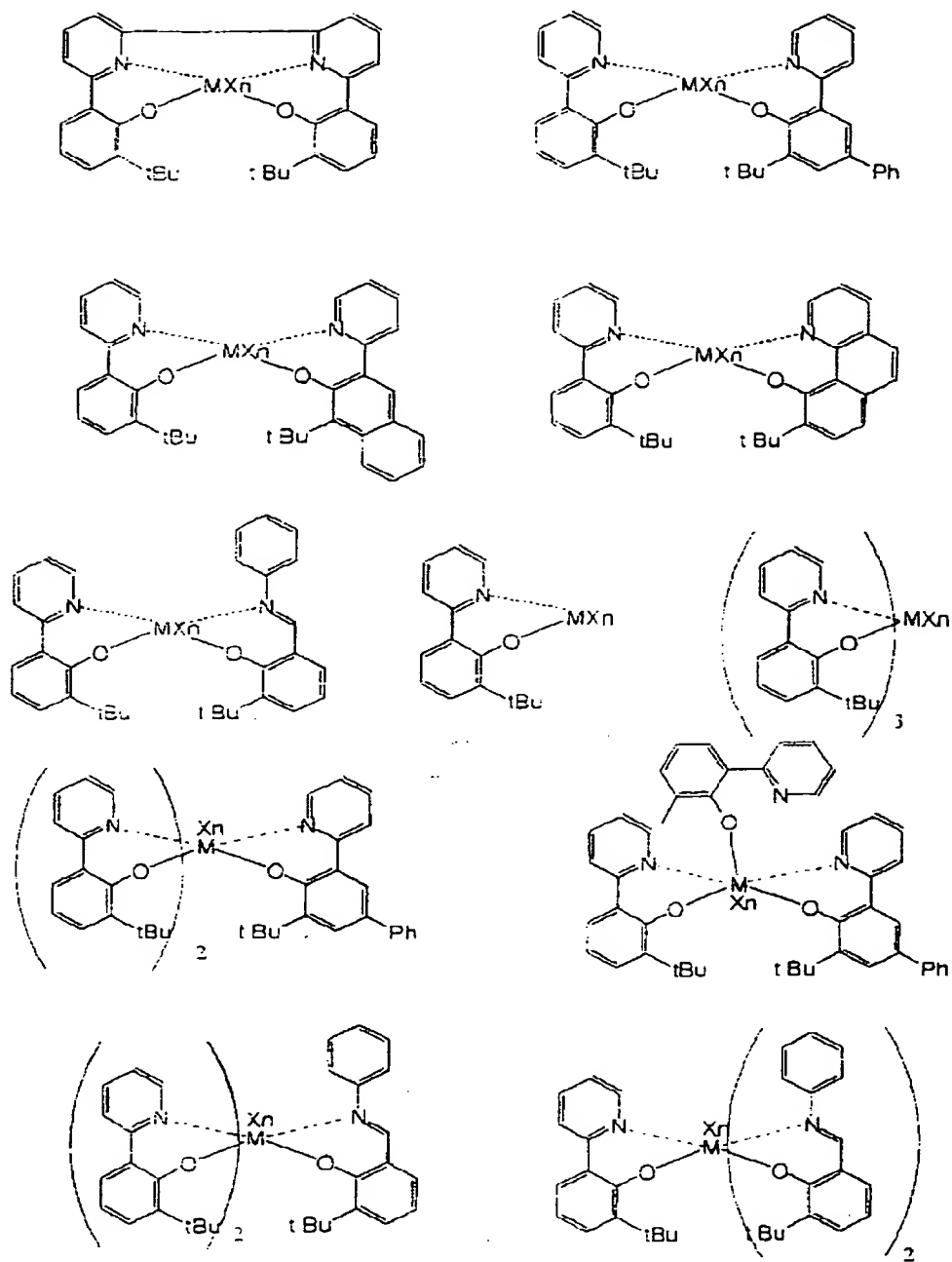
【0145】

【化28】



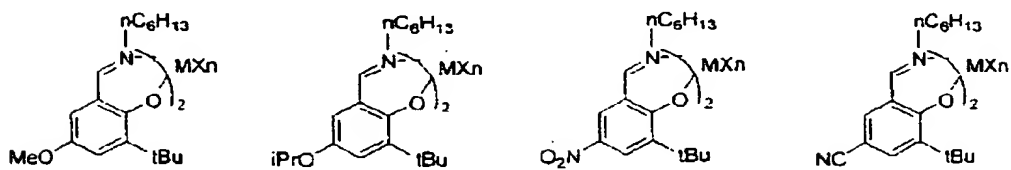
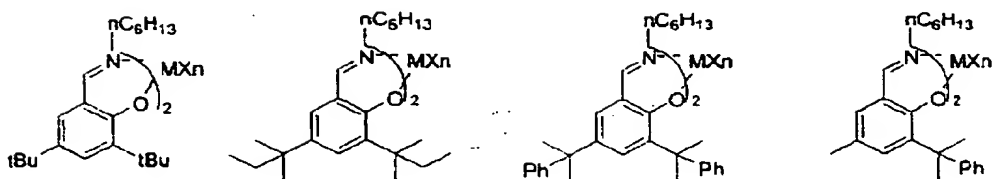
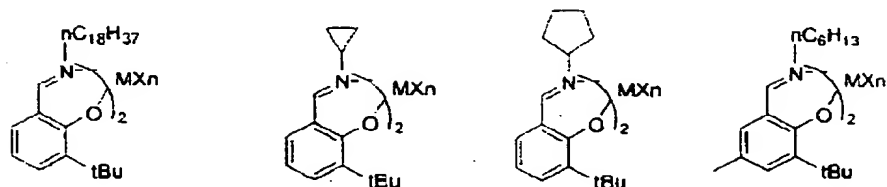
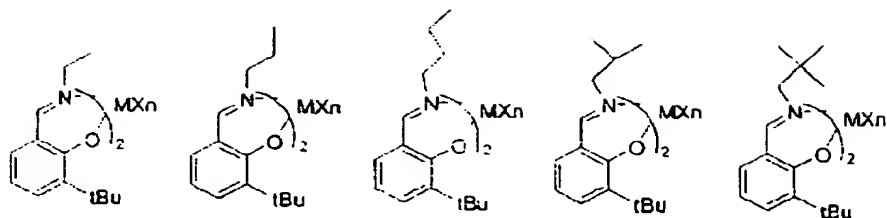
【0146】

【化29】



【0147】

【化30】

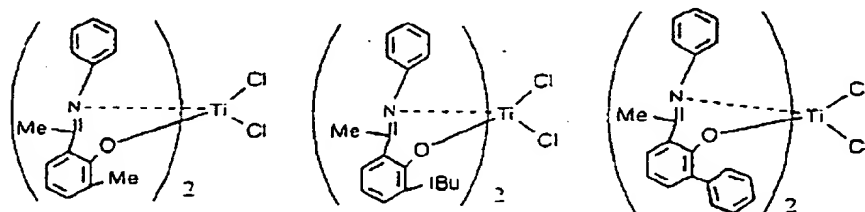
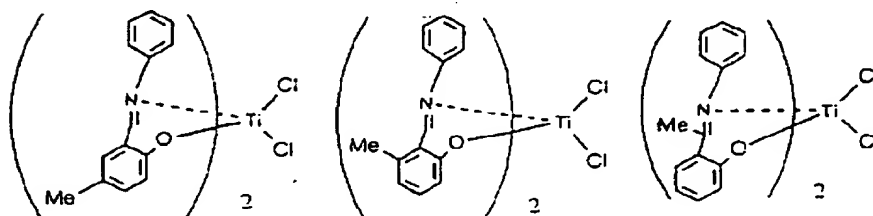
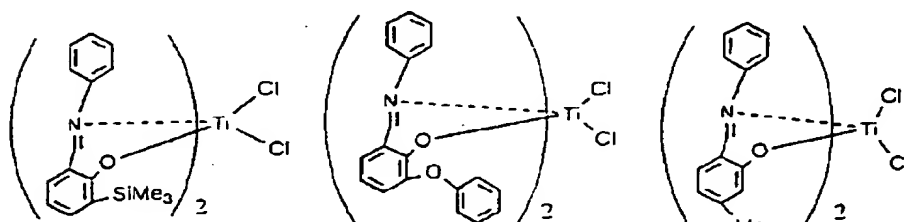
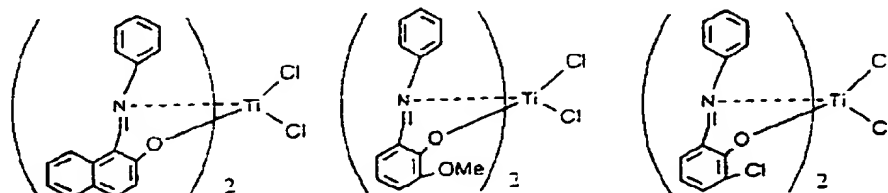
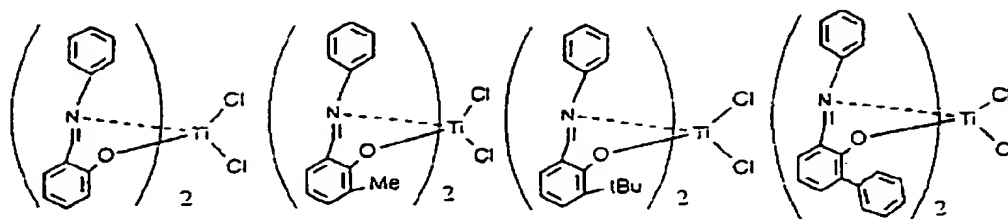


【0148】なお、上記例示中、Meはメチル基、Etはエチル基、iPrはi-プロピル基、tBuはtert-ブチル基、Phはフェニル基を示す。さらにTiを中心金属とする場合についてより具体的に例示すると、以下のようものが挙げられる。また、これらの化合物におい

てチタンをジルコニウム、ハフニウム、コバルトまたはロジウムに置き換えた化合物も挙げられる。

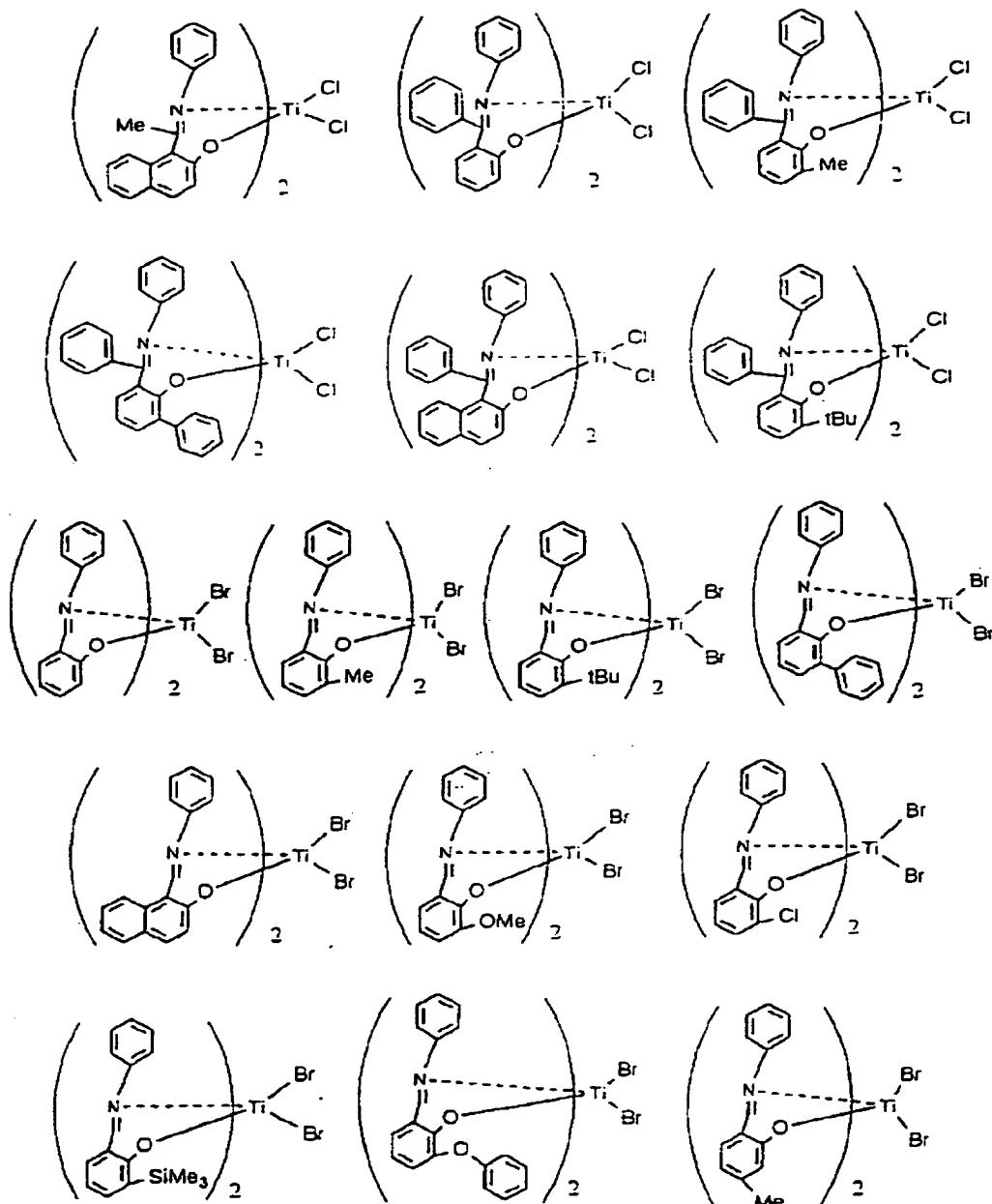
【0149】

【化31】



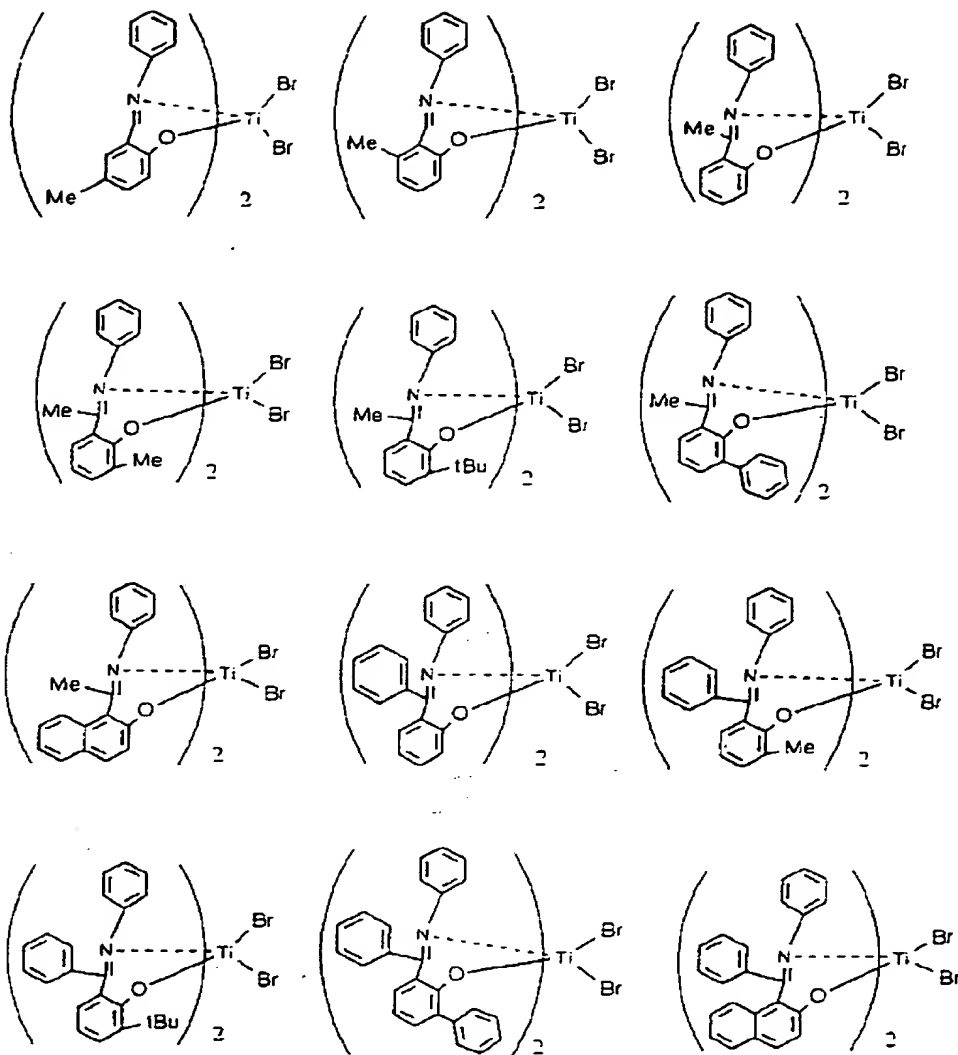
【0150】

【化32】



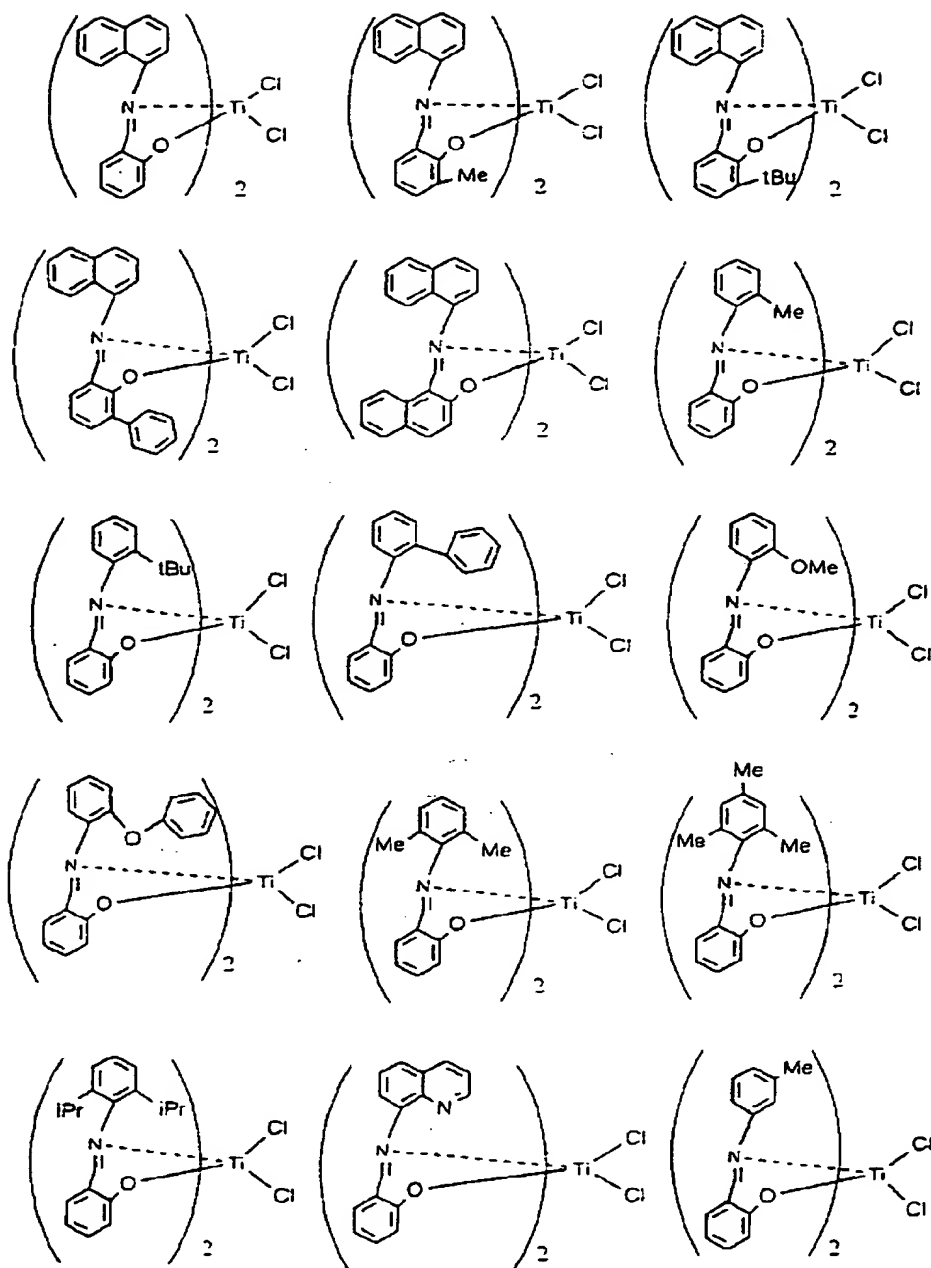
【0151】

【化33】



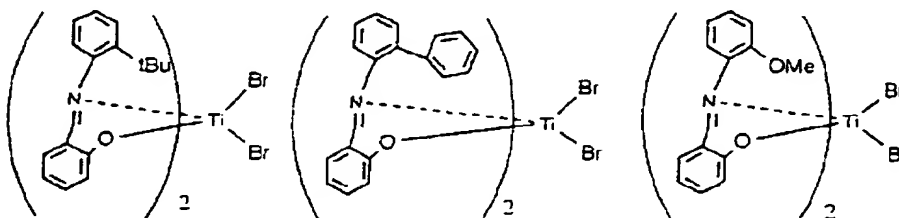
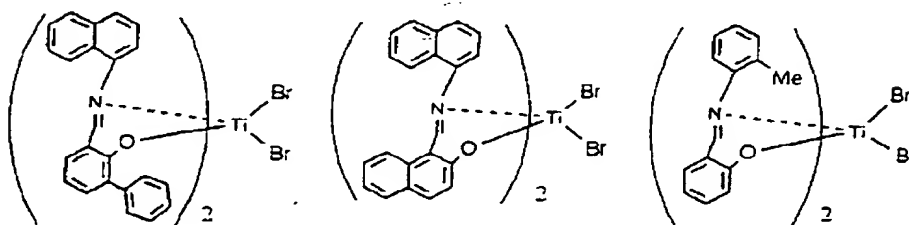
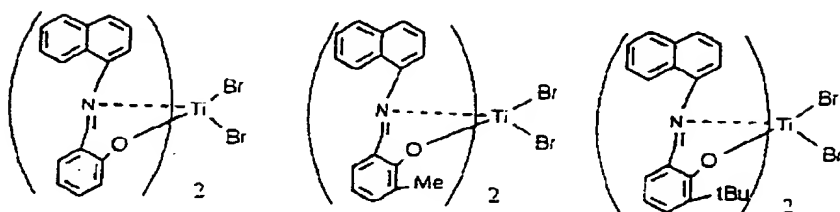
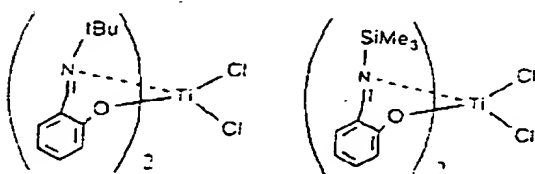
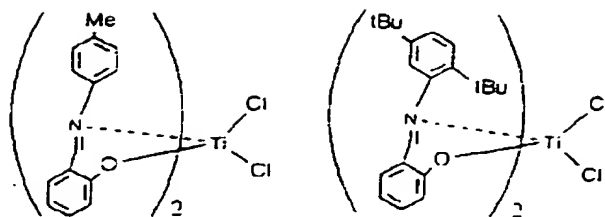
【0152】

【化34】



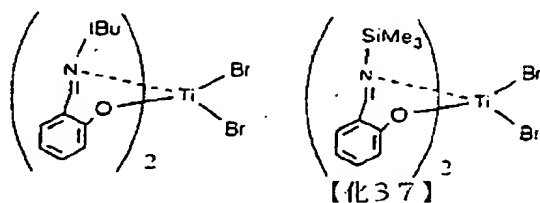
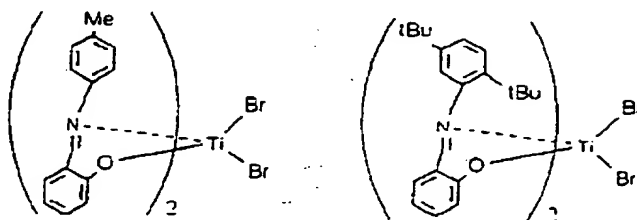
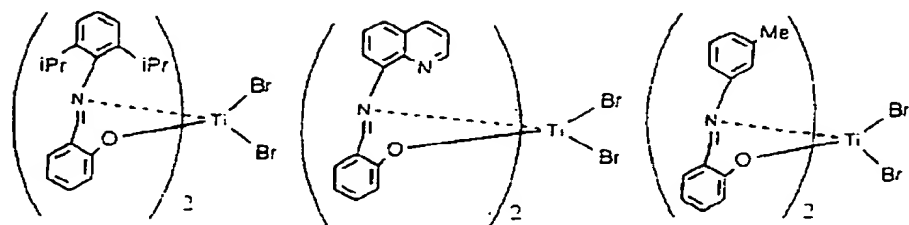
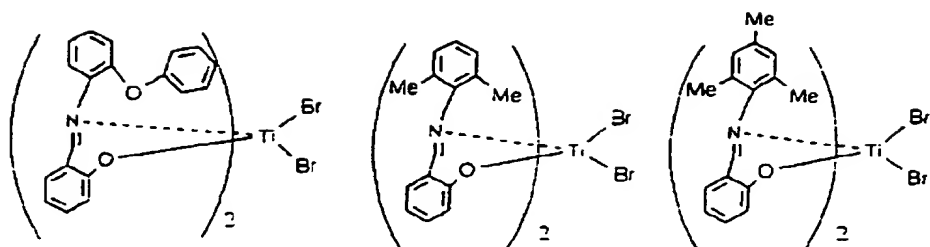
【0153】

【化35】



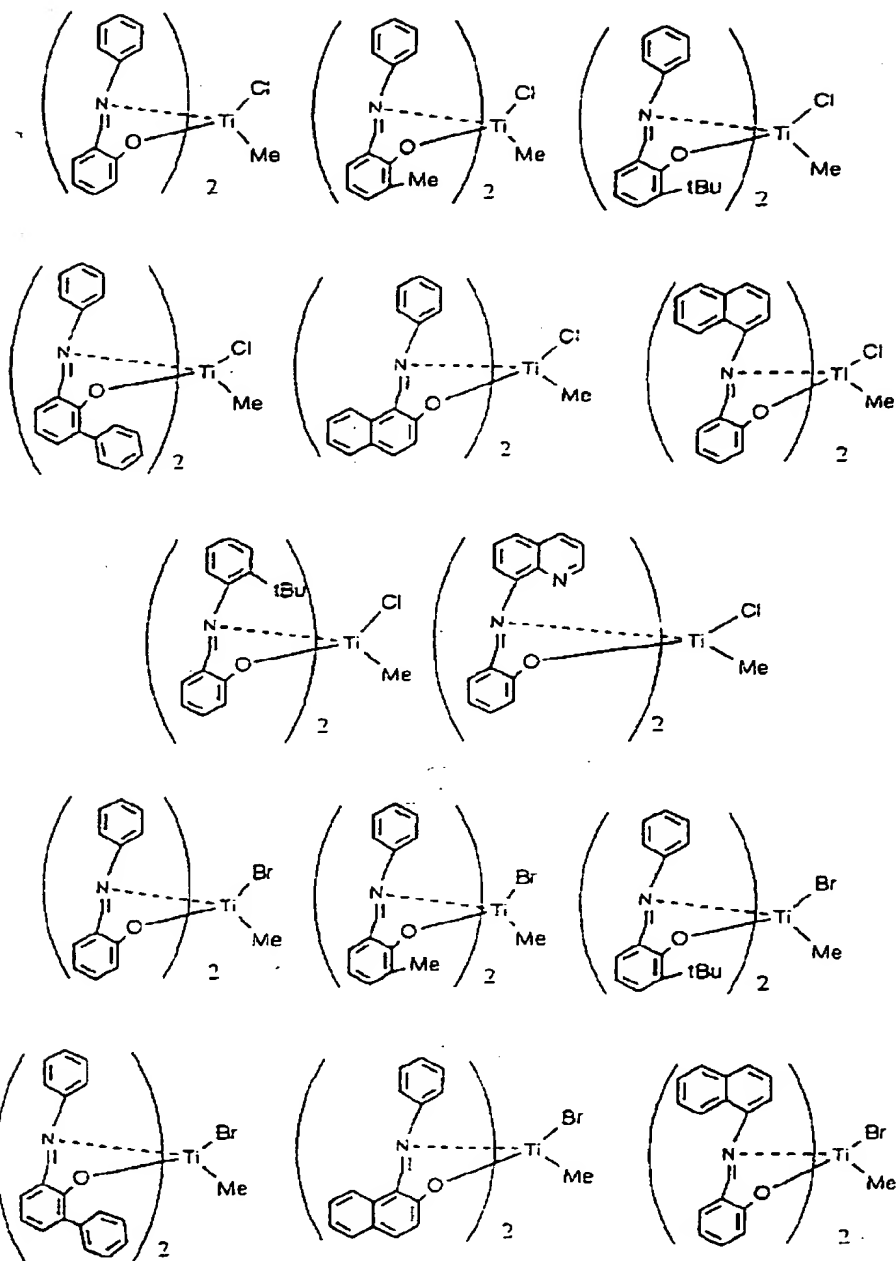
【0154】

【化36】



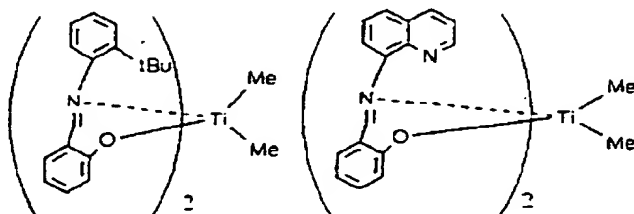
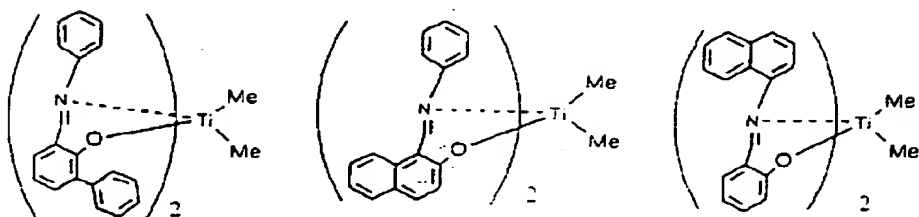
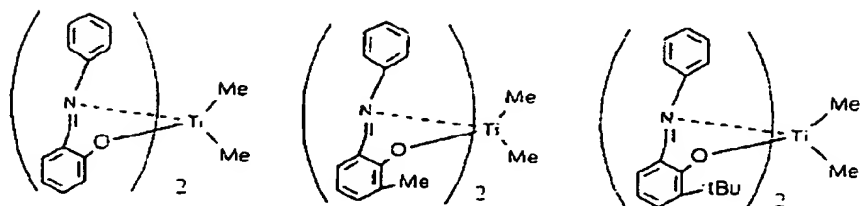
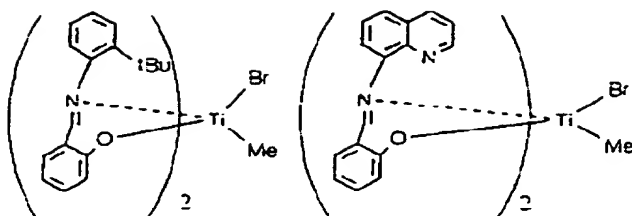
【0155】

【化37】



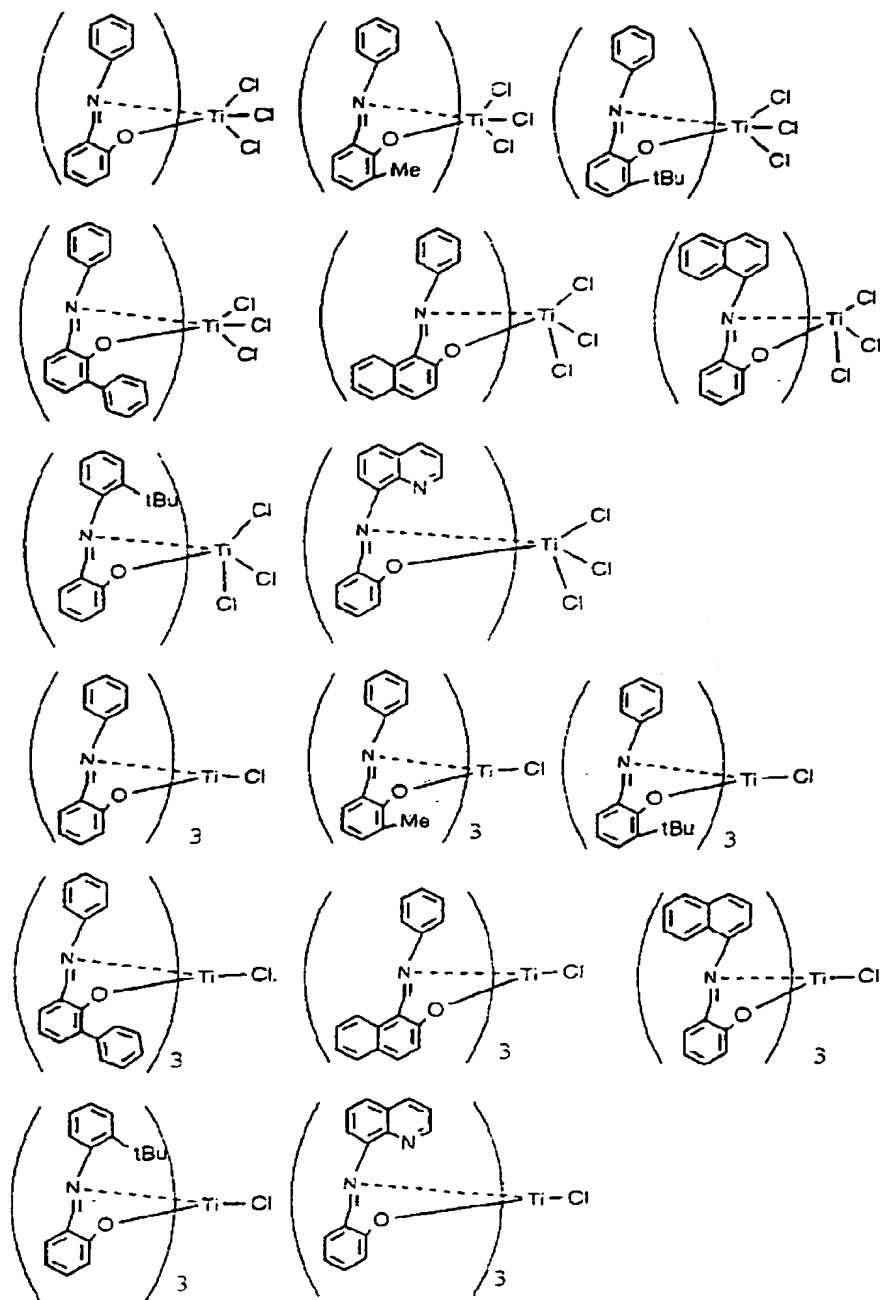
【0156】

【化38】



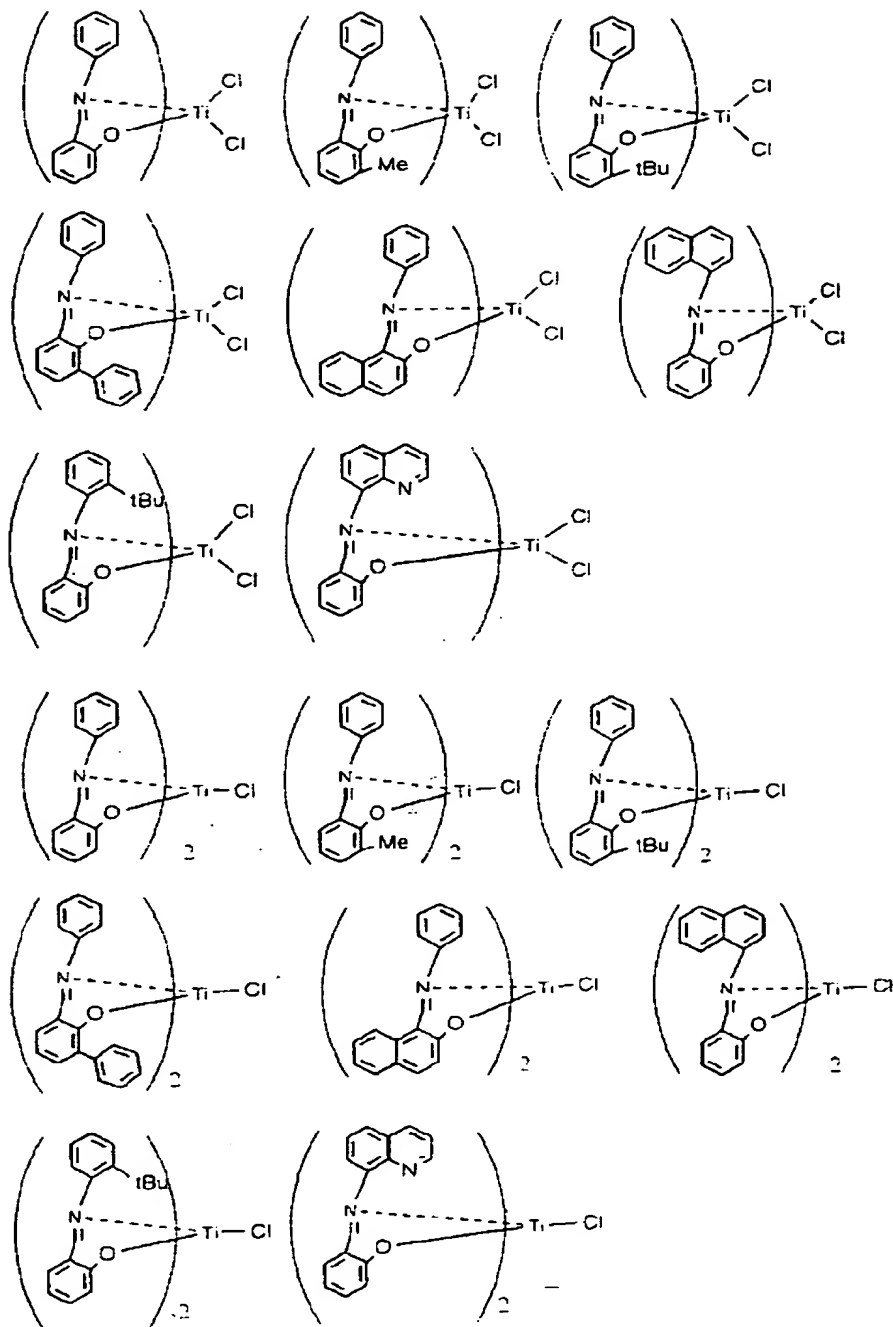
【0157】

【化39】



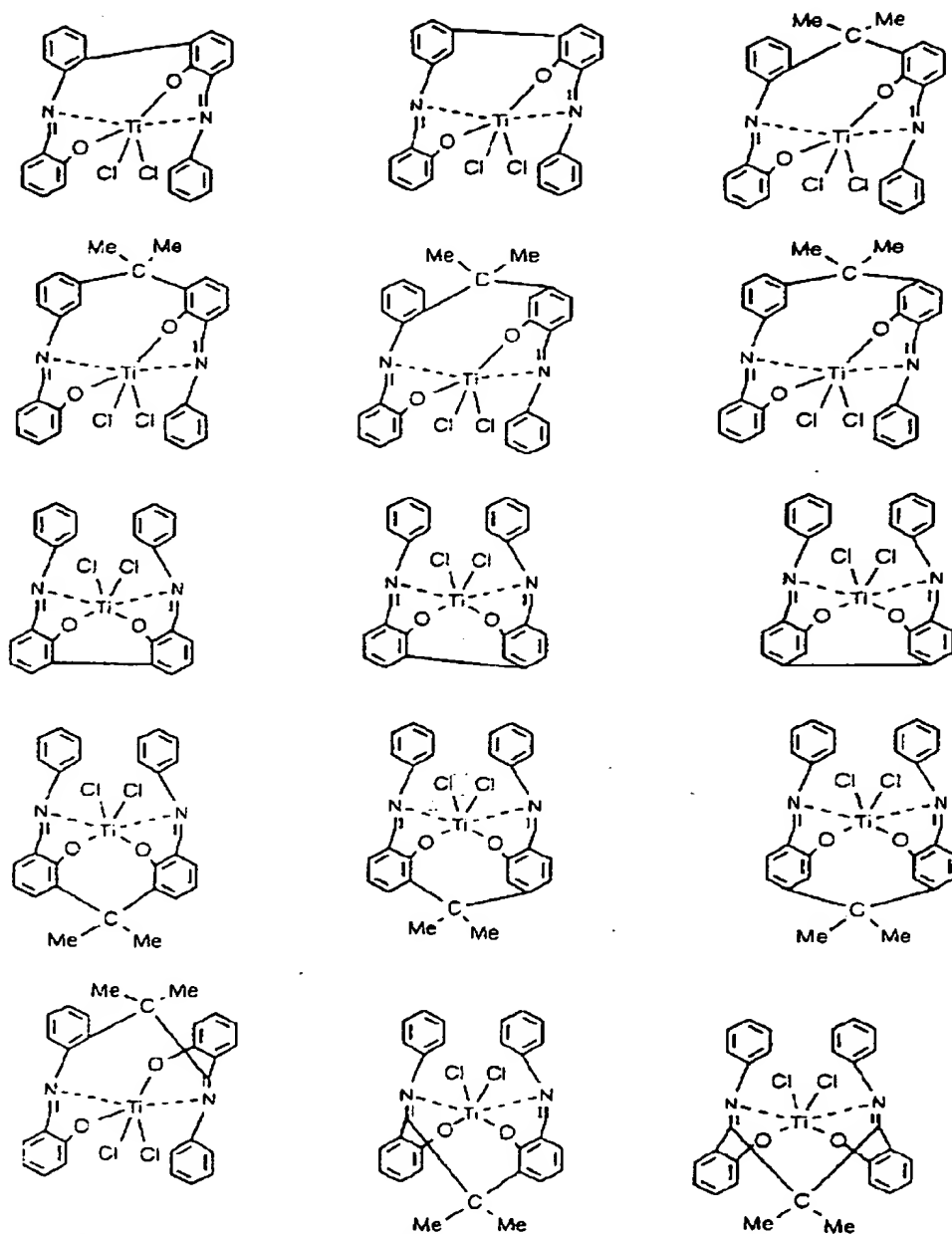
【0158】

【化40】



【0159】

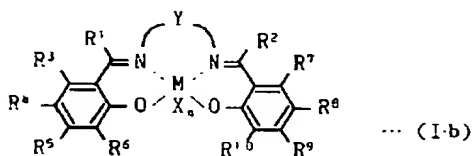
【化41】



【0160】また、一般式(I)で表される(B)遷移金属化合物としては、下記一般式(I-b)で表される遷移金属化合物がある。

【0161】

【化42】



【0162】(式中、Mは周期表第3～11族の遷移金属原子を示し、R¹～R¹⁰は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲ

ルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成していてもよく、Yは、酸素、硫黄、炭素、窒素、リン、ケイ素、セレン、スズおよび硼素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含む2価の結合基を示し、炭化水素基である場合には炭素原子3個以上からなる基である。

【0163】一般式(I-b)において、R⁹またはR¹⁰の

少なくとも一方、特に両方が、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基であることが好ましい。

【0164】一般式(I-b)において、M、 $R^1 \sim R^9$ およびXとしては、一般式(I)の化合物について挙げたM、 $R^1 \sim R^9$ およびXと同じ基を用いることができる。Xとしては、特に、ハロゲン原子、炭素原子数が1~20の炭化水素基またはスルホネート基が好ましい。nが2以上の場合、2個以上のXが互いに連結して形成する環は、芳香族環であっても、脂肪族環であってもよい。

【0165】Yは、酸素、硫黄、炭素、窒素、リン、ケイ素、セレン、スズおよび硼素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含む2価の結合基を示し、炭化水素基である場合には炭素原子3個以上からなる結合基である。

【0166】これらの結合基Yは、好ましくは主鎖が原子3個以上、より好ましくは4個以上20個以下、特に好ましくは4個以上10個以下で構成された構造を有する。なお、これらの結合基は置換基を有していてもよい。

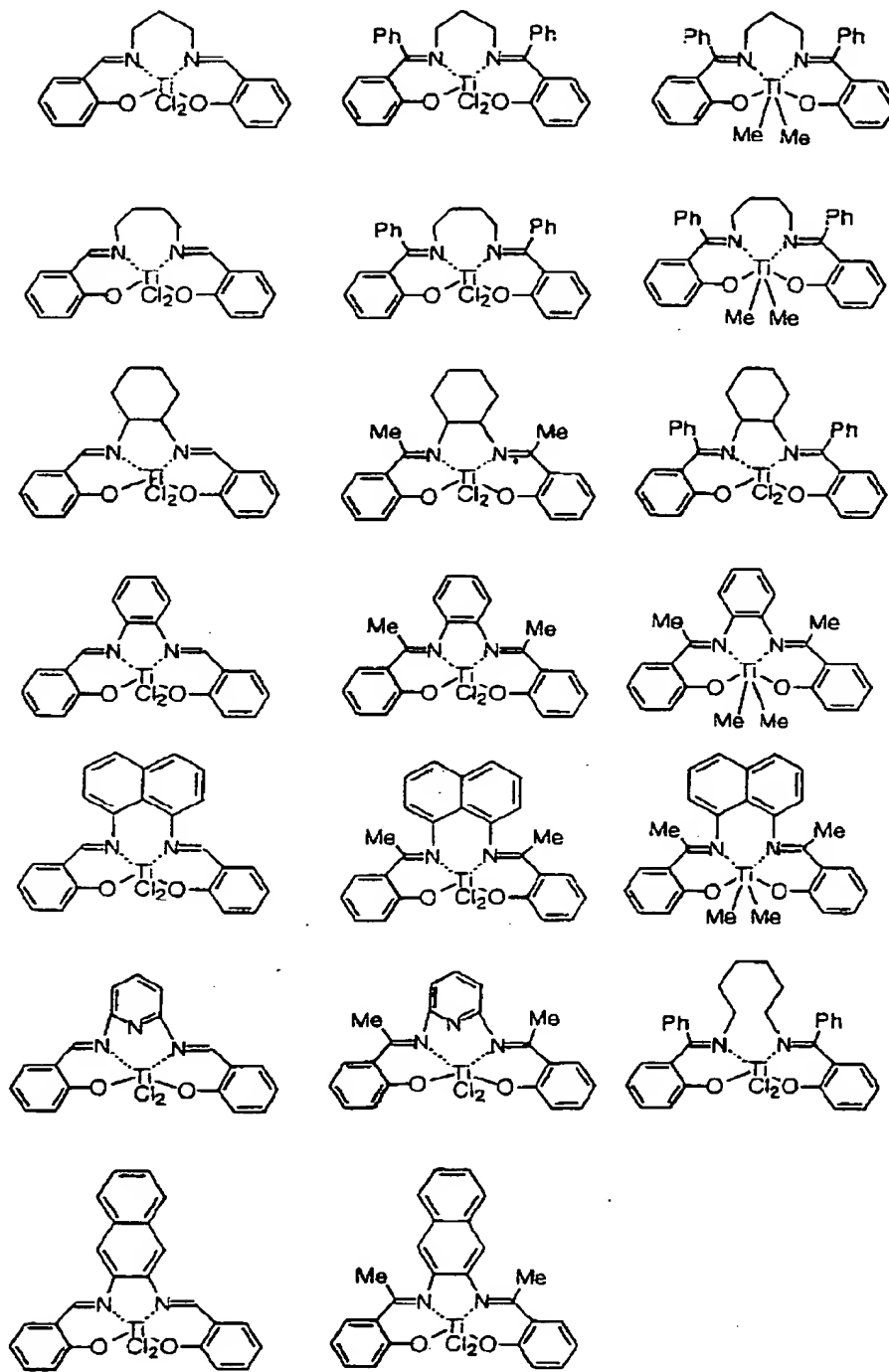
【0167】2価の結合基(Y)として具体的には、-

O-、-S-、-Se-などのカルコゲン原子；-NH-、-N(CH₃)-、-PH-、-P(CH₃)-などの窒素またはリン原子含有基；-SiH₂-、-Si(CH₃)₂-などのケイ素原子含有基；-SnH₂-、-Sn(CH₃)₂-などのスズ原子含有基；-BH-、-B(CH₃)-、-BF-などの硼素原子含有基などが挙げられる。炭化水素基としては-(CH₂)₄-、-(CH₂)₅-、-(CH₂)₆-などの炭素原子数が3~20の飽和炭化水素基、シクロヘキシリデン基、シクロヘキシレン基などの環状飽和炭化水素基、これらの飽和炭化水素基の一部が1~10個の炭化水素基、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン、酸素、硫黄、窒素、リン、ケイ素、セレン、スズ、硼素などのヘテロ原子で置換された基、ベンゼン、ナフタレン、アントラセンなどの炭素原子数が6~20の環状炭化水素の残基、ピリジン、キノリン、チオフェン、フランなどのヘテロ原子を含む炭素原子数が3~20の環状化合物の残基などが挙げられる。

【0168】以下に、上記一般式(I-b)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

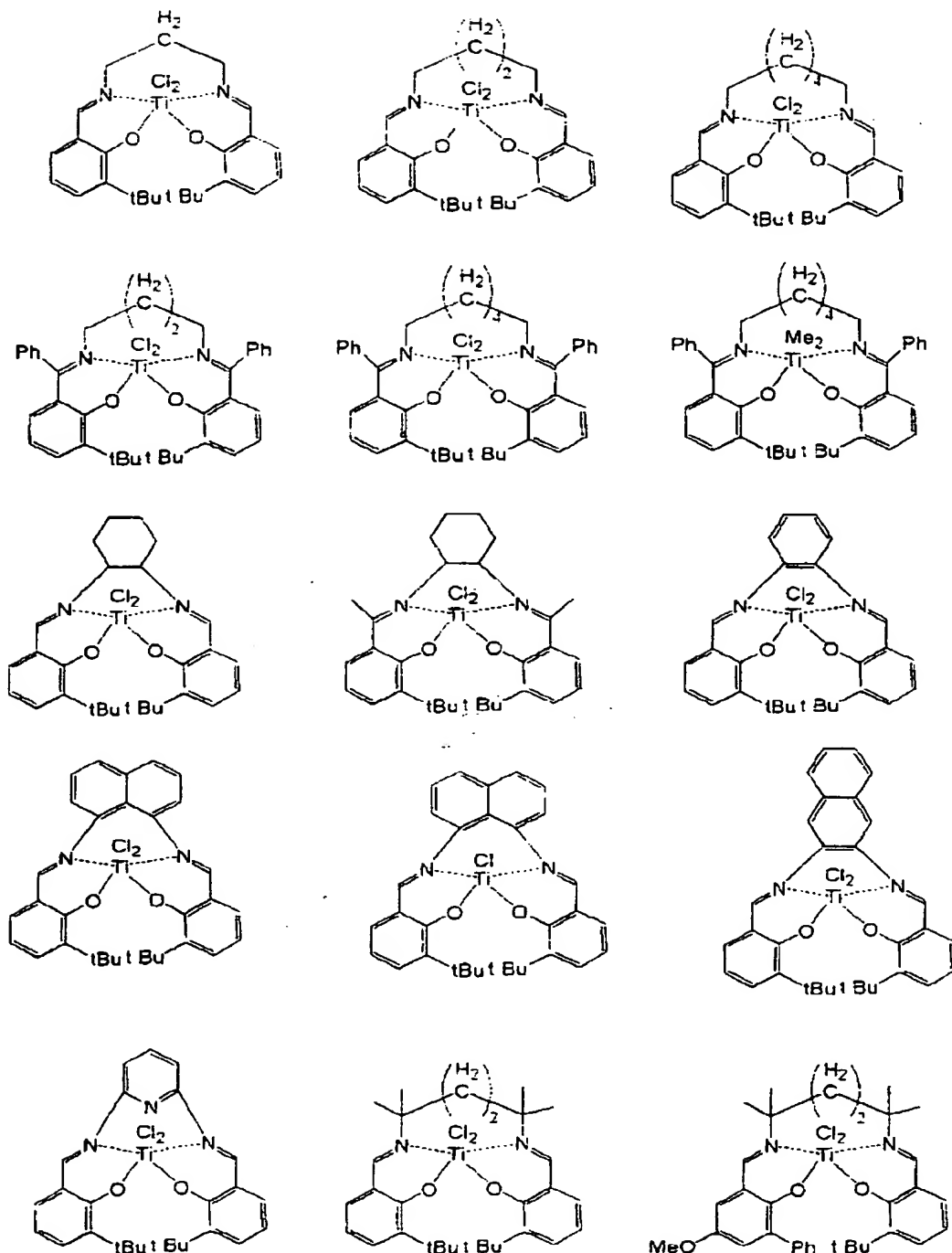
【0169】

【化43】



【0170】

【化44】



【0171】なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Phはフェニル基を示す。本発明では、上記のような化合物において、チタン金属をジルコニウム、ハフニウムなどのチタン以外の金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

【0172】このような遷移金属化合物(B)の製造方法は、特に限定されることなく、たとえば以下のようにして製造することができる。

【0173】まず、遷移金属化合物(B)を構成する配位子は、サリチルアルデヒド類化合物を、式 R^1-NH_2 の第1級アミン類化合物(R^1 は前記と同義であ

る。)、例えばアニリン類化合物またはアルキルアミン類化合物と反応させることにより得られる。具体的には、両方の出発化合物を溶媒に溶解する。溶媒としては、このような反応に一般的なものを使用できるが、なかでもメタノール、エタノール等のアルコール溶媒、またはトルエン等の炭化水素溶媒が好ましい。次いで、得られた溶液を室温から還流条件で、約1~48時間攪拌すると、対応する配位子が良好な収率で得られる。

【0174】配位子化合物を合成する際、触媒として、蟻酸、酢酸、トルエンスルホン酸等の酸触媒を用いてもよい。また、脱水剤として、モレキュラシーブス、硫酸

マグネシウムまたは硫酸ナトリウムを用いたり、ディンシュタークにより脱水を行うと、反応進行に効果的である。

【0175】次に、こうして得られた配位子を遷移金属M含有化合物と反応させることで、対応する遷移金属化合物を合成することができる。具体的には、合成した配位子を溶媒に溶解し、必要に応じて塩基と接触させてフェノキサイド塩を調製した後、金属ハロゲン化物、金属アルキル化物等の金属化合物と低温下で混合し、 -78°C から室温、もしくは還流条件下で、約1～48時間撹拌する。溶媒としては、このような反応に普通のものを使用できるが、なかでもエーテル、テトラヒドロフラン（THF）等の極性溶媒、トルエン等の炭化水素溶媒などが好ましく使用される。また、フェノキサイド塩を調製する際に使用する塩基としては、*n*-ブチルリチウム等のリチウム塩、水素化ナトリウム等のナトリウム塩等の金属塩や、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基が好ましいが、この限りではない。

【0176】また、化合物の性質によっては、フェノキサイド塩調製を経由せず、配位子と金属化合物とを直接反応させることで、対応する遷移金属化合物を合成することもできる。

【0177】さらに、合成した遷移金属化合物中の金属Mを、常法により別の遷移金属と交換することも可能である。また、例えば $R^1 \sim R^6$ の何れかがHである場合には、合成の任意の段階において、H以外の置換基を導入することができる。

【0178】以上のような遷移金属化合物(B)は、1種単独または2種以上組み合わせて用いられる。また、上記遷移金属化合物(B)以外の遷移金属化合物、例えば窒素、酸素、硫黄、硼素または燐などのヘテロ原子を含有する配位子からなる公知の遷移金属化合物と組み合わせて用いることもできる。

【0179】また、上記遷移金属化合物(A)、遷移金属化合物(B)に加えて、マグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分とするチタン触媒成分を用いることができる。

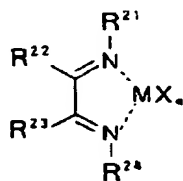
【0180】他の遷移金属化合物

上記遷移金属化合物(A)、遷移金属化合物(B)以外の遷移金属化合物として、具体的には、下記のような遷移金属化合物を用いることができるが、この限りではない。

(b-1) 下記式で表される遷移金属イミド化合物(I-c)

【0181】

【化45】



... (I-c)

【0182】式中、Mは、周期表第8～10族の遷移金属原子を示し、好ましくはニッケル、パラジウムまたは白金である。 $R^{21} \sim R^{24}$ は、互いに同一でも異なってもよく、炭素数1～50の炭化水素基、炭素数1～50のハロゲン化炭化水素基、炭化水素置換シリル基または窒素、酸素、リン、イオウおよびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を含む置換基で置換された炭化水素基を示す。

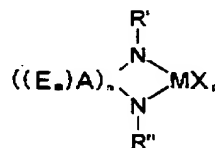
【0183】 $R^{21} \sim R^{24}$ で表される基は、これらのうちの2個以上、好ましくは隣接する基が互いに連結して環を形成していてもよい。*q*は0～4の整数を示す。

【0184】Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示し、*q*が2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一であっても、異なってもよい。

(b-2) 下記式で表される遷移金属アミド化合物(I-d)

【0185】

【化46】



... (I-d)

【0186】式中、Mは、周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムであることが好ましい。 R' および R'' は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～50の炭化水素基、炭素数1～50のハロゲン化炭化水素基、炭化水素置換シリル基、または、窒素、酸素、リン、硫黄およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基を示す。

【0187】*m*は、0～2の整数である。*n*は、1～5の整数である。Aは、周期表第13～16族の原子を示し、具体的には、ホウ素、炭素、窒素、酸素、ケイ素、リン、硫黄、ゲルマニウム、セレン、スズなどが挙げられ、炭素またはケイ素であることが好ましい。*n*が2以上の場合には、複数のAは、互いに同一でも異なってもよい。

【0188】Eは、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基である。*m*が2の場合、2個のEは、互いに同一でも異なってもよく、あるいは互いに連結して環を形成していてもよい。

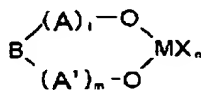
【0189】*p*は、0～4の整数である。Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示す。なお*p*が2以上の場合には、Xで示される複

数の基は、互いに同一でも異なってもよい。これらのうち、Xはハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基またはスルホネート基であることが好ましい。

(b-3) 下記式で表される遷移金属ジフェノキシ化合物(1-e)

【0190】

【化47】



...(1-e)

【0191】式中、Mは周期表第3～11族の遷移金属原子を示し、1およびmはそれぞれ0または1の整数であり、AおよびA'は炭素原子数1～50の炭化水素基、炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素、または、酸素、硫黄またはケイ素を含有する置換基を持つ炭化水素基、または炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基であり、AとA'は同一でも異なってもよい。

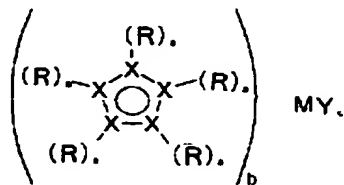
【0192】Bは、炭素原子数0～50の炭化水素基、炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基、R¹R²Zで表される基、酸素または硫黄であり、ここで、R¹およびR²は炭素原子数1～20の炭化水素基または少なくとも1個のヘテロ原子を含む炭素原子数1～20の炭化水素基であり、Zは炭素、窒素、硫黄、リンまたはケイ素を示す。

【0193】nは、Mの価数を満たす数である。Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、あるいは互いに結合して環を形成してもよい。

(b-4) 下記式で表される少なくとも1個のヘテロ原子を含むシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物(1-f)

【0194】

【化48】



...(1-f)

【0195】式中、Mは周期表3～11族の遷移金属原子を示す。Xは、周期表第13、14または15族の原子を示し、Xのうちの少なくとも1つは炭素以外の元素である。

【0196】aは、0または1を示す。Rは、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、炭化水素基置換シ

リル基、または窒素、酸素、リン、イオウおよびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を含む置換基で置換された炭化水素基を示し、2個以上のRが互いに連結して環を形成していてもよい。

【0197】bは、1～4の整数であり、bが2以上の場合、各[(R)_i]_b-X_b基は同一でも異なってもよく、さらにR同士が架橋していてもよい。cは、Mの価数を満たす数である。

【0198】Yは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示す。

【0199】cが2以上の場合は、Yで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またYで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

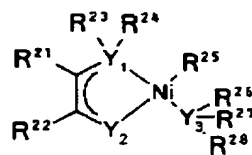
(b-5) 式R_b(P_z)_cMX_nで表される遷移金属化合物式中、Mは、周期表3～11族遷移金属化合物を示し、Rは水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基を示し、P_zは、ピラゾイル基または置換ピラゾイル基を示す。

【0200】nは、Mの価数を満たす数である。Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示す。nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、あるいは互いに結合して環を形成してもよい。

(b-6) 下記式で示される遷移金属化合物(1-g)

【0201】

【化49】



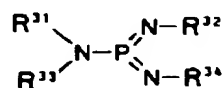
...(1-g)

【0202】式中、Y₁ およびY₂ は、互いに同一であっても異なってもよく、周期表第15族の元素であり、Y₂ は周期表第16族の元素である。R²¹～R²⁸は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基またはケイ素含有基を示し、これらのうち2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

(b-7) 下記式(1-h)で表される化合物と周期表第8～10族の遷移金属原子との化合物

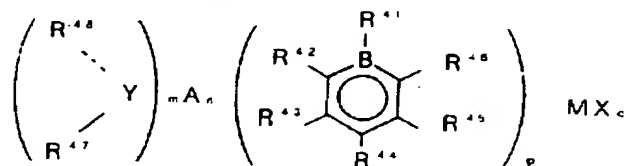
【0203】

【化50】



...(1-h)

【0204】式中、 $R^{41} \sim R^{44}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基であり、これらのうち2個以上が互いに



…(1-i)

【0206】式中、Mは、周期表第3～11族の遷移金属原子を示し、mは、0～3の整数であり、nは、0または1の整数であり、pは、1～3の整数であり、qは、Mの価数を満たす数である。

【0207】 $R^{41} \sim R^{44}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0208】Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基または窒素含有基を示し、qが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またはXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

【0209】Yは、ポラータベンゼン環を架橋する基であり、炭素、ケイ素またはゲルマニウムを示す。Aは、周期表第14、15または16族の元素を示す。

【0210】(C-1) 有機金属化合物

本発明で用いられる(C-1)有機金属化合物として、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

【0211】

(C-1a) 一般式 $R^a_m Al(OR^b)_n H_p X_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+p+q=3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

【0212】(C-1b) 一般式 $M^2 Al R^a$

(式中、 M^2 はLi、NaまたはKを示し、 R^a は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。) で表される周期表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物。

【0213】(C-1c) 一般式 $R^a R^b M^3$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の

に連結して環を形成していてもよい。

(b-8) 下記式(1-i)で示される遷移金属化合物

【0205】

【化51】

炭化水素基を示し、 M^3 はMg、ZnまたはCdである。) で表される周期表第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

【0214】前記(C-1a)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

一般式 $R^a_m Al(OR^b)_3-n$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、mは好ましくは1、 $5 \leq m \leq 3$ の数である。) で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 $R^a_m Al X_{3-n}$

(式中、 R^a は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは好ましくは $0 < m < 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 $R^a_m Al H_{3-n}$

(式中、 R^a は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、mは好ましくは $2 \leq m < 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 $R^a_m Al(OR^b)_n X_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+q=3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

【0215】(C-1a)に属する有機アルミニウム化合物としてより具体的にはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリn-アルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分

岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド； $(i-C_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$ （式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。）などで表されるトリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド； $R^a_{2.5}Al(OR^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのジアルキルアルミニウムアリーロキシド；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げるができる。

【0216】また(C-1a)に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げるができる。このような化合物として具体的には、

$(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などを挙げ

ることができる。

【0217】前記(C-1b)に属する化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などを挙げるができる。またその他にも、(C-1)有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

【0218】また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

【0219】(C-1)有機金属化合物のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。上記のような(C-1)有機金属化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0220】(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物
本発明で用いられる(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0221】従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0222】なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミ

ノキサンは貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0223】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(C-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0224】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

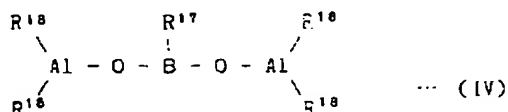
【0225】アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

【0226】また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。

【0227】本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式(IV)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることができる。

【0228】

【化52】



【0229】式中、 R^{17} は炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。 R^{18} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。

【0230】前記一般式(IV)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式(V)で表されるアルキルボロン酸と



(式中、 R^{17} は前記と同じ基を示す。)有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、-80℃～室温の温度で1分～24時間反応させること

により製造できる。

【0231】前記一般式(V)で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、*n*-プロピルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、*n*-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0232】このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(C-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0233】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0234】上記のような(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

(C-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

本発明で用いられる遷移金属化合物(A)または遷移金属化合物(B)と反応してイオン対を形成する化合物(C-3)(以下、「イオン化イオン性化合物」という。)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。

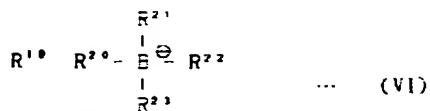
【0235】具体的には、ルイス酸としては、BR

。(Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。)で示される化合物が挙げられ、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(*p*-トリル)ボロン、トリス(*o*-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

【0236】イオン性化合物としては、たとえば下記一般式(VI)で表される化合物が挙げられる。

【0237】

【化53】



【0238】式中、 R^{19} としては、 H^+ 、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

【0239】 $R^{20} \sim R^{23}$ は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

【0240】前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ(イソプロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【0241】前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアルリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

【0242】 R^{19} としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

【0243】またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアルリールホスフォニウム塩などを挙げることもできる。

【0244】トリアルキル置換アシモニウム塩として具体的には、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(o,p-ジメチルフェニル)ホウ素、

トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(m,m-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素などが挙げられる。

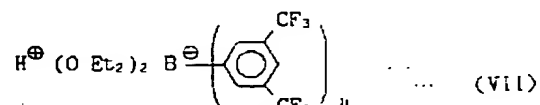
【0245】N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0246】ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0247】さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N,N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式(VII)または(VIII)で表されるホウ素化合物などを挙げることもできる。

【0248】

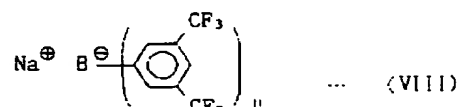
【化54】



【0249】(式中、Etはエチル基を示す。)

【0250】

【化55】



【0251】ボラン化合物として具体的には、たとえばデカボラン(14)；ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩；トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ドデカハイドライドドデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0252】カルボラン化合物として具体的には、たとえば4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、6,9-ジカルバデカボラン(14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン(13)、2,7-ジカルバウンデカボラン(13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムブromo-1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(14)、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7-カルバウンデカボレート(13)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジブromo-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩；トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)銅酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)金酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(トリブromoオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)マンガン酸塩(IV)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(IV)などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0253】ヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ素および錫から選ばれる原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる1種または2種以上の原子からなっている。具体的には、リンバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリコノモリブデン酸、リンモリブデン酸、チタンモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、錫モリブデン酸、リンタングステン酸、ゲルマノタングステン酸、錫タングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リンタングストバナジン酸、ゲルマノタングストバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドニオブ酸、およびこれらの酸の塩、例えば周期表第1族または2族の金属、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等との塩、トリフェニルエチル塩等との有機塩が使用できるが、この限りではない。

【0254】上記のような(C-3)イオン化イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。本発明に係る遷移金属化合物を触媒とする場合、助触媒成分としてのメチルアルミノキサンなどの有機アルミニウムオキシ化合物(C-2)とを併用すると、オレフィン化合物に対して非常に高い重合活性を示す。また助触媒成分としてトリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどのイオン化イオン性化合物(C-3)を用いると良好な活性で非常に分子量の高いオレフィン重合体が得られる。

【0255】また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物(A)、遷移金属化合物(B)、(C-1)有機金属化合物、(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(C-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(C)とともに、必要に応じて後述するような担体(D)を用いることもできる。

【0256】(D)担体
本発明で用いられる(D)担体は、無機または有機の化

合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。

【0257】このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機塩化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。多孔質酸化物として、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらを含む複合物または混合物を使用、例えば天然または合成ゼオライト、 SiO_2 - MgO 、 SiO_2 - Al_2O_3 、 SiO_2 - TiO_2 、 SiO_2 - V_2O_5 、 SiO_2 - Cr_2O_3 、 SiO_2 - TiO_2 - MgO などを使用することができる。これらのうち、 SiO_2 および/または Al_2O_3 を主成分とするものが好ましい。

【0258】なお、上記無機酸化物は、少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差し支ない。

【0259】このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が $10\sim 300\mu\text{m}$ 、好ましくは $20\sim 200\mu\text{m}$ であって、比表面積が $50\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\sim 700\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3\sim 3.0\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて $100\sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150\sim 700^\circ\text{C}$ で焼成して使用される。

【0260】無機塩化物としては、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 等が用いられる。無機塩化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機塩化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

【0261】本発明で用いられる粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。

【0262】また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、 CdCl_2 型、 CdI_2 型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。

【0263】このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシゲル石、パイロフィライト、ウンモ群、モ

ンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイト石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。

【0264】このような粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は、水銀圧入法で測定した半径 20\AA 以上の細孔容積が 0.1cc/g 以上のものが好ましく、 $0.3\sim 5\text{cc/g}$ のものが特に好ましい。ここで、細孔容積は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により、細孔半径 $20\sim 3\times 10^4\text{\AA}$ の範囲について測定される。

【0265】半径 20\AA 以上の細孔容積が 0.1cc/g より小さいものを担体として用いた場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。本発明で用いられる粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、何れも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中の Al 、 Fe 、 Mg などの陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

【0266】本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、 TiCl_4 、 ZrCl_4 などの陽イオン性無機化合物、 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ 、 $\text{PO}(\text{OR})_3$ 、 $\text{B}(\text{OR})_3$ などの金属アルコキシド (R は炭化水素基など)、 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ 、 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^{+}$ などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせ用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OR})_4$ などの金属アルコキシド (R は炭化水素基など)などを加水分解して得た重合物、 SiO_2

などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。

【0267】本発明で用いられる粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、そのまま用いてもよく、またボールミル、ふるい分けなどの処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後に用いてもよい。さらに、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0268】これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

【0269】有機化合物としては、粒径が10～300 μmの範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2～14のα-オレフィンを主成分として生成される(共)重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される(共)重合体、およびそれらの変成体を例示することができる。

【0270】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物(A)、遷移金属化合物(B)、(C-1)有機金属化合物、(C-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(C-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(C)、必要に応じて担体(D)と共に、必要に応じて後述するような特定の有機化合物成分(E)を含むこともできる。

【0271】(E)有機化合物成分

本発明において、(E)有機化合物成分は、必要に応じて、重合性能および生成ポリマーの物性を向上させる目的で使用される。このような有機化合物としては、アルコール類、フェノール性化合物、カルボン酸、リン化合物およびスルホン酸塩等が挙げられるが、この限りではない。

【0272】アルコール類およびフェノール性化合物としては、通常、 $R^{31}-OH$ で表されるものが使用され、ここで、 R^{31} は炭素原子数1～50の炭化水素基または炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基を示す。

【0273】アルコール類としては、 R^{31} がハロゲン化炭化水素のものが好ましい。また、フェノール性化合物としては、水酸基のα、α'-位が炭素数1～20の炭化水素で置換されたものが好ましい。

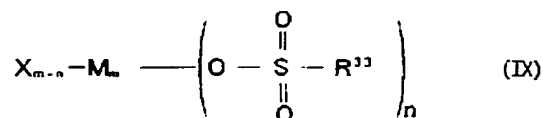
【0274】カルボン酸としては、通常、 $R^{32}-COOH$ で表されるものが使用される。 R^{32} は炭素原子数1～50の炭化水素基または炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基を示し、特に、炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基が好ましい。

【0275】燐化合物としては、 $P-O-H$ 結合を有する

燐酸類、 $P-OR$ 、 $P=O$ 結合を有するホスフェート、ホスフィンオキシド化合物が好ましく使用される。スルホン酸塩としては、下記一般式(IX)で表されるものが使用される。

【0276】

【化56】



【0277】式中、Mは周期表1～14族の元素である。 R^{33} は水素、炭素原子数1～20の炭化水素基または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基である。

【0278】Xは水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基である。mは1～7の整数であり、nは $1 \leq n \leq 7$ である。

【0279】図1に、本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程を示す。重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

- (1) 成分(A)、成分(B)および成分(C)を任意の順序で重合器に添加する方法。
 - (2) 成分(A)を担体(D)に担持した触媒成分、成分(B)および成分(C)を任意の順序で重合器に添加する方法。
 - (3) 成分(B)を担体(D)に担持した触媒成分、成分(A)および成分(C)を任意の順序で重合器に添加する方法。
 - (4) 成分(C)を担体(D)に担持した触媒成分、成分(A)および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。
 - (5) 成分(A)と成分(B)とを担体(D)に担持した触媒成分、および成分(C)を任意の順序で重合器に添加する方法。
 - (6) 成分(A)を担体(D)に担持した触媒成分、成分(B)を担体(D)に担持した触媒成分および成分(C)を任意の順序で重合器に添加する方法。
 - (7) 成分(A)と成分(C)とを担体(D)に担持した触媒成分、成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。
 - (8) 成分(B)と(C)とを担体(D)に担持した触媒成分、および成分(A)を任意の順序で重合器に添加する方法。
 - (9) 成分(A)と成分(B)と成分(C)とを担体(D)に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。
- 【0280】上記(1)～(8)の各方法においては、各触媒成分の少なくとも2つ以上は予め接触されていてもよい。成分(C)が担持されている上記(4)(7)(8)(9)の各方法においては、必要に応じて担持されていない成分

(C)を、任意の順序で添加してもよい。この場合成分(C)は、同一でも異なってもよい。

【0281】また、上記の成分(D)に成分(A)および成分(C)が担持された固体触媒成分、成分(D)に成分(B)および成分(C)が担持された固体触媒成分、成分(D)に成分(A)、成分(B)および成分(C)が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに、触媒成分が担持されていてもよい。

【0282】本発明に係るオレフィンの重合方法では、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することによりオレフィン重合体を得る。

【0283】本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性化炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0284】上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分(A)は、反応容積1リットル当たり、通常 10^{-8} ～ 10^{-3} モル、好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-4} モルになるような量で用いられ、成分(B)は通常 10^{-12} ～ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-10} ～ 10^{-3} モルになるような量で用いられる。また、成分(B)は、成分(B)と成分(A)とのモル比 $[(B)/(A)]$ が、通常0.0001～200、好ましくは0.001～100となるような量で用いられる。

【0285】成分(C-1)は、成分(C-1)と、成分(A)及び成分(B)中の全遷移金属原子(M)とのモル比 $[(C-1)/M]$ が、通常0.01～100000、好ましくは0.05～50000となるような量で用いられる。成分(C-2)は、成分(C-2)中のアルミニウム原子と、成分(A)及び成分(B)中の遷移金属原子(M)とのモル比 $[(C-2)/M]$ が、通常10～50000、好ましくは20～100000となるような量で用いられる。成分(C-3)は、成分(C-3)と、成分(A)及び成分(B)中の遷移金属原子(M)とのモル比 $[(C-3)/M]$ が、通常1～10、好ましくは1～5となるような量で用いられる。

【0286】成分(E)は、成分(C)が成分(c-1)の場合には、モル比 $[(E)/(c-1)]$ が通常0.01～10、好ましくは0.1～5となるような量で、成

分(C)が成分(c-2)の場合には、モル比 $[(E)/(c-2)]$ が通常0.001～2、好ましくは0.005～1となるような量で、成分(C)が成分(c-3)の場合には、モル比 $[(E)/(c-3)]$ が通常0.01～10、好ましくは0.1～5となるような量で用いられる。

【0287】また、このようなオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常-50～+200℃、好ましくは0～170℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧～100kg/cm²、好ましくは常圧～50kg/cm²の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0288】得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。さらに、使用する成分(C)の違いにより調節することもできる。

【0289】このようなオレフィン重合用触媒により重合することができるオレフィンとしては、炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状の α -オレフィン、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状オレフィン、たとえばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン；極性モノマー、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビスクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物などの α 、 β -不飽和カルボン酸、およびこれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの α 、 β -不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、アロピオン酸ビニル、カブロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステルなどの不飽和グリシジルなどを挙げるができる。

【0290】また、ビニルシクロヘキサン、ジエンまた

はポリエチレンなどを用いることもできる。ジエンまたはポリエチレンとしては、炭素原子数が4〜30、好ましくは4〜20であり二個以上の二重結合を有する環状又は鎖状の化合物が用いられる。具体的には、ブタジエン、イソプレン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン；7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエン；さらに芳香族ビニル化合物、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o,p*-ジメチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレンなどのモノもしくはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、*o*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体；および3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、 α -メチルスチレンなどが挙げられる。これらのオレフィン、単独でまたは2種以上組み合わせることができる。

【0291】

【発明の効果】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、高い重合活性を有し、分子量分布の広い重合体を得ることができる。本発明の方法で得られたオレフィン（共）重合体は、分子量分布が広いので成形性に優れている。

【0292】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0293】なお、本実施例において、極限粘度（ $[\eta]$ ）は、135℃、デカリン中で測定した。分子量分布（ M_w/M_n ）は、*o*-ジクロルベンゼンを溶媒として、140℃においてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定して求めた。

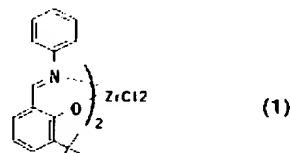
【0294】

【実施例1】十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、液相および気相をエチレンで飽和させた。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で1.25mmol、引き続き、1,3-ジメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド0.00025mmol、下記ジルコニウム化合物（1）を0.00025mmol加え重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、25℃で5分間反応させた後、少量のイソブタノールを添加することにより重合を停止した。重合終了後、反応物を大量のメタノールに投入してポリマーを全量析出後、塩

酸を加えてガラスフィルターで濾過した。ポリマーを80℃、10時間で減圧乾燥した後、ポリエチレン（PE）を4.52g得た。得られたポリエチレンの極限粘度 $[\eta]$ は2.6dl/g、GPC測定による分子量分布は42.7であった。

【0295】

【化57】



【0296】

【比較例1】実施例1の重合において、ジルコニウム化合物（1）を用いなかったこと以外は同様にして重合を行った結果、ポリエチレン0.40gを得た。得られたポリエチレンの極限粘度 $[\eta]$ は14dl/g、GPC測定による分子量分布は2.05であった。

【0297】

【実施例2】十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブに、トルエン250mlを装入し、エチレン50リットル/hr、プロピレン150リットル/hrの混合ガスで液相、及び気相を飽和させた。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で1.25mmol、1,3-ジメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド0.0005mmolとジルコニウム化合物（1）を0.0005mmolを混合したトルエン溶液を加え、重合を開始した。25℃にて10分間重合を行った後、少量のイソブタノールを添加することにより重合を停止した。

【0298】得られたポリマー懸濁液を、少量の塩酸を含む1.5リットルのメタノール中に加えてポリマーを析出させた。ガラスフィルターでろ過し溶媒を除いた後、メタノールで洗浄し、80℃にて10時間減圧乾燥した。得られたエチレン/プロピレン共重合体は、2.57gであり、IRで測定したプロピレン含量は33mol%、 $[\eta]$ は1.71dl/g、GPCで測定した分子量分布は50.0であった。

【0299】

【比較例2】実施例2の重合において、1,3-ジメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリドを用いなかったこと以外は同様にして重合を行った結果、ポリマー0.8gを得た。得られたエチレン/プロピレン共重合体のプロピレン含量は31mol%、極限粘度 $[\eta]$ は0.03dl/g、GPC測定による分子量分布は2.02であった。

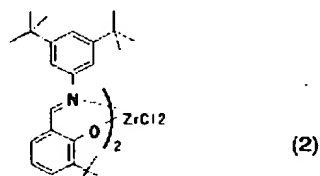
【0300】

【実施例3】十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブに、トルエン250mlを装入し、エチレン100リットル/hr、プロピレン100

リットル/hrの混合ガスで液相、及び気相を飽和させた。その後、トリイソブチルアルミニウム0.25mmolを加えた後、トリイソブチルアルミニウム0.02mmol、1,3-ジメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド0.0005mmol、下記ジルコニウム化合物(2)を0.0005mmol、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート0.002mmolのあらかじめ混合した溶液を加え、重合を開始した。50℃にて5分間重合を行った後、少量のイソブタノールを添加することにより重合を停止した。得られたポリマー溶液を、少量の塩酸を含む1.5リットルのメタノール中に加えてポリマーを析出させた。メタノールで洗浄後、130℃にて10時間減圧乾燥した。得られたエチレン/プロピレン共重合体は、0.78gであり、IRで測定したプロピレン含量は6.5mol%、 $[\eta]$ は10.6dl/g、GPC測定による分子量分布は9.16であった。

【0301】

【化58】



【0302】

【比較例3】実施例3の重合において、1,3-ジメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリドを用いなかったこと以外は同様にして重合を行った結果、ポリマー0.38gを得た。得られたエチレン/プロピレン共重合体のプロピレン含量は6.1mol%、極限粘度 $[\eta]$ は14.7dl/g、GPC測定による分子量分布は2.15であった。

【0303】

【実施例4】十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブに、トルエン250mlを装入し、エチレン100リットル/hr、水素10リットル/hrの混合ガスで液相および気相を飽和させた。その後、トリイソブチルアルミニウム0.5mmolを加えた後、トリイソブチルアルミニウム0.05mmol、(tert-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリド0.0025mmol、ジルコニウム化合物(1)を0.0025mmol、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート0.006mmolのあらかじめ混合した溶液を加え、重合を開始した。25℃にて5分間重合を行った後、少量のイソブタノールを添加することにより重合を停止した。

【0304】得られたポリマー溶液を、少量の塩酸を含む1.5リットルのメタノール中に加えてポリマーを析出させた。メタノールで洗浄後、80℃にて10時間減

圧乾燥した。得られたポリエチレンは、2.5gであり、 $[\eta]$ は12.5dl/g、GPC測定による分子量分布は7.37であった。

【0305】

【比較例4】実施例4の重合において(tert-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリドを用いなかったこと以外は、同様に調製、重合を行った。得られたポリエチレンは1.2gであり、 $[\eta]$ は19.4dl/g、GPC測定による分子量分布は2.10であった。

【0306】

【実施例5】[固体触媒成分の調製]250℃で10時間乾燥したシリカ10kgを154リットルのトルエンで懸濁状にした後、0℃まで冷却した。その後メチルアルミノキサン溶液(A1=1.33mol/リットル)57.5リットルを1時間で滴下した。この際系内の温度を0℃に保った。引き続き0℃で30分間反応させ、次いで1.5時間かけて95℃まで昇温し、その温度で20時間反応させた。その後60℃まで降温し、上澄み液をデカンテーション法によって除去した。得られた固体触媒成分をトルエンで2回洗浄した後、トルエンで再懸濁化して固体触媒成分(A)を得た(全容積200リットル)。

【0307】このようにして得られた固体触媒成分

(A)の懸濁液22.4mlを200mlのガラス製フラスコへ移し、更にトルエン148mlとジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリドのトルエン溶液($Zr=0.005$ mmol/リットル)8.6mlとジルコニウム化合物(1)のトルエン溶液($Zr=0.001$ mmol/リットル)43mlとを加え、室温で2時間攪拌した。この懸濁液をヘキサン200mlで3回洗浄し、ヘキサンを加えて200mlの懸濁液として固体触媒成分(B)を得た。

【0308】[重合]十分に窒素置換したSUS製2リットルオートクレーブに、ヘプタン1リットルを装入し、70℃にしてエチレンで気相と液相を飽和させた。その後、トリイソブチルアルミニウム1.0mmol、固体触媒成分(B)を、含有するZr原子に換算して0.005mmol加え、75℃、エチレン圧力8kg/cm²Gにて90分間重合を行った。

【0309】得られたポリマー懸濁液をガラスフィルターでろ過し、ヘキサン500mlで2回洗浄し、80℃にて10時間減圧乾燥した。得られたポリエチレンは76gであり、 $[\eta]$ は8.11dl/g、GPC測定による分子量分布は5.72であった。

【0310】

【比較例5】実施例5の固体触媒成分の調製においてジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリドを用いなかった以外は、同様に調製、重合を行った。得られたポリエチレンは31gであり、 $[\eta]$ は14.0dl

g、GPC測定による分子量分布は2.25であった。

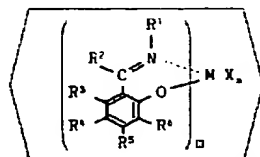
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程を示す説明図である。

【図1】

(A) 遷移金属成分

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第4族の遷移金属化合物



M: 周期表第3~11族の遷移金属原子
R¹~R⁵: 水素、炭化水素基等
m: 1~6, n: Mの価数を満たす数
X: ハロゲン、炭化水素基等

(B) 有機金属成分

有機金属化合物

有機アルミニウムオキシ化合物

遷移金属化合物と反応して
イオン対を形成する化合物

(C) 第3成分

(担体)

オレフィン

フロントページの続き

(72)発明者 三 谷 誠

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(72)発明者 藤 田 照 典

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

Fターム(参考) 4J028 AA02A AB00A AB01A AB02A
AC00A AC01A AC08A AC09A
AC10A AC18A AC19A AC20A
AC26A AC27A AC28A AC29A
AC31A AC45A AC47A AC48A
BA01B BA02B BB01B BB02B
BC01B BC05B BC06B BC08B
BC09B BC12B BC15B BC16B
BC17B BC18B BC19B BC24B
BC25B BC27B BC29B CA15C
CA16C CA25C CA26C CA27C
CA28C CA29C CA30C CB09C
EB01 EB02 EB03 EB04 EB05
EB07 EB08 EB09 EB10 EB11
EB13 EB14 EB16 EB17 EB18
EB21 EB24 EB25 EB26 GA04
GA06 GB01
4J100 AA02P AA04P AA05P AA07P
AA09P AA15P AA16P AA17P
AA18P AA19P AA20P AA21P
AB01P AB02P AB03P AB04P
AB07P AB08P AB16P AG02P
AG04P AG05P AG08P AJ02P
AJ08P AJ09P AK08P AK13P
AK20P AK21P AK31P AK32P
AL03P AL04P AL10P AL46P
AR03P AR04P AR09P AR11P
AR16P AR22P AS01P AS02P
AS03P AS11P AS15P AU21P
BA03P BA05P BA06P BA16P
BA20P BB18P BC54P BC55P
CA01 CA04 DA04 FA10

THIS PAGE BLANK (USPTO)